



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memoria

"FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO POR MOLIENDA MECÁNICA CON INTRODUCCIÓN DE PARTÍCULAS CERÁMICAS"

TFG presentado para optar al título de GRADO en
INGENIERÍA INDUSTRIAL MECÁNICA
por **Junyi Gao**

Barcelona, 09 de Junio de 2015

Director: José Antonio Benito
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
(D702 - CMEM)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDICE

Resumen	3
Abstract	3
1.Introducción	4
1.1 Suelos contaminados y técnicas de remediación	4
1.1.1 Origen de la contaminación	4
1.1.2 Compuestos contaminados en la tierra	6
1.1.3 Control y legislación	8
1.1.4 Técnicas de remediación	10
1.1.4.1 La técnica de inyección	12
1.1.5 Requisitos en la propiedades de las materiales	13
1.2 Métodos de fabricación de nanopartículas de hierro	16
1.2.1 Reducción por borohidrato	16
1.2.2 Reducción mediante hidrógeno de óxidos de hierro	16
1.2.3 Molienda mecánica	16
1.2.3.1 Mecanismo de la molturación de las bolas de hierro	17
1.2.3.2 Variables de la molturación	18
1.3 Antecedentes en el proceso de la molturación del grupo de investigación	22
1.3.1 Experimentos con tiempo de la molturación como variable	22
1.3.2 Experimentos con la adición de alúmina	25
1.3.3 Combinación de tiempo de molturación y cantidad de alúmina	26
1.3.4 Diámetro de las bolas	27
2.Objetivos	29
3.Procedimiento experimental	30
3.1 Materiales	30
3.1.1 Polvo de hierro	30
3.1.2 Materiales de molienda: Bolas y alúmina	30
3.1.3 Agente de control: Monoetilenglicol	31
3.2 Descripción de aparatos	31
3.2.1 Molino planetario	31
3.2.2 Tamizadora vibradora	32
3.2.3 Material de seguridad	33
3.2.4 Material de medida	33
3.2.5 Material de limpieza	33
3.2.6 Herramienta	33
3.3 Molienda y extracción de la suspensión	33
3.3.1 Primera etapa: Molienda con elementos de molienda convencionales	33

3.3.2	Molienda con Alúmina	35
3.3.3	Extracción de la suspensión y separación de la alúmina	35
3.4	Caracterización de la suspensión	36
3.4.1	Análisis de tamaño de partícula mediante técnica de difracción laser	36
3.4.2	Análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido	38
3.4.3	Determinación de la superficie específica mediante método BET	39
4.Resultados	42
4.1	Experimentos inicial: repetición de una molienda sin alúmina	42
4.2	Efecto del tamaño de las bolas de molienda	43
4.3	Búsqueda de optimización de las moliendas	45
4.3.1	Experimentos sin polvo inicial	45
4.3.2	Experimentos variando la relación bolas-polvo	51
4.3.3	Experimentos variando la relación bolas-polvo con aumento del tiempo de molienda con alúmina	54
4.3.4	Cambio de material de bolas de molienda	56
4.3.5	Cambios en el tamaño de partícula de la alúmina	58
4.3.6	Aumento de la cantidad de alúmina	60
4.4	Superficie específica	62
5.Conclusión	65
6.Presupuesto	67
Bibliografía	70

Resumen

Durante los últimos 15 años, el Fe(0) a escala nanométrica o Nano Zero-Valent Iron(nZVI) ha sido investigado como una nueva herramienta para el tratamiento de aguas y suelos contaminados. La tecnología ha alcanzado al estado comercial en muchos países a nivel mundial, sin embargo, todavía le falta una aceptación universal por causas económicas, de eficacia y de posible toxicidad.

El principal objetivo de este trabajo es obtener una efectiva reducción del tamaño de partícula de un polvo de hierro mediante la molturación mecánica en medio húmedo con la incorporación de un material cerámico duro como la alúmina. Las variables estudiadas en el proceso han sido la relación polvo/bolas, tiempo de la molturación en la etapa, tamaño y cantidad de alúmina. Y también se ha probado de usar bolas de bajo contenido de carbono. El polvo de hierro molido se ha estudiado por difracción láser para caracterizar la distribución de tamaño de partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar la morfología de las partículas y se ha determinado la superficie específica por el método BET. Del estudio se destaca: la molienda ha dado lugar a una reducción efectiva del tamaño de partícula, consiguiéndose que prácticamente un 80% en volumen de partículas tengan un diámetro equivalente por debajo de 1 μm .

Palabras clave: Molturación mecánica; Deformación plástica; Adición de Alúmina; Nanoestructura; Difracción láser; Microscopía electrónica; Método BET.

Abstract

For the past 15 years, zero-valent iron (nZVI) has been investigated as a new tool for the treatment of contaminated water and soil. The technology has reached commercial status in many countries worldwide, however is yet to gain universal acceptance by economic cause.

The main objective of this study, is to obtain an effective particle size reduction of an iron powder by mechanical milling under wet media. The variables of the study to be optimized have been the following: powder to ball ratio (PBR), milling time on the second stage, size and amount of alumina. And it has also been tried to use balls low-carbon. The powder has been characterized by a Laser Diffraction particle Analyzer, scanning electron microscopy (SEM) y BET method for determining the specific surface area. Through the study, milling resulted in an effective reduction of the particle size (about 80%).

Keywords: Mechanical milling; Plastic deformation; Alumina addition; Nanostructure; Laser diffraction; Scanning electron microscopy; BET method.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 SUELOS CONTAMINADOS Y TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN.

1.1.1 Origen de la contaminación.

El uso extendido de productos químicos y la generación masiva de residuos durante los años 70, 80 y 90 han dejado numerosos sitios con contaminación del suelo. Las fuentes principales dominantes son lugares de eliminación de residuos no autorizados o inadecuados; el manejo inseguro de sustancias peligrosas dentro de los procesos comerciales o industrial; derrame en caso de accidente y almacenamiento de productos. La primera y la segunda causa (residuos, actividades industriales y comerciales) causan casi dos tercios de la contaminación.

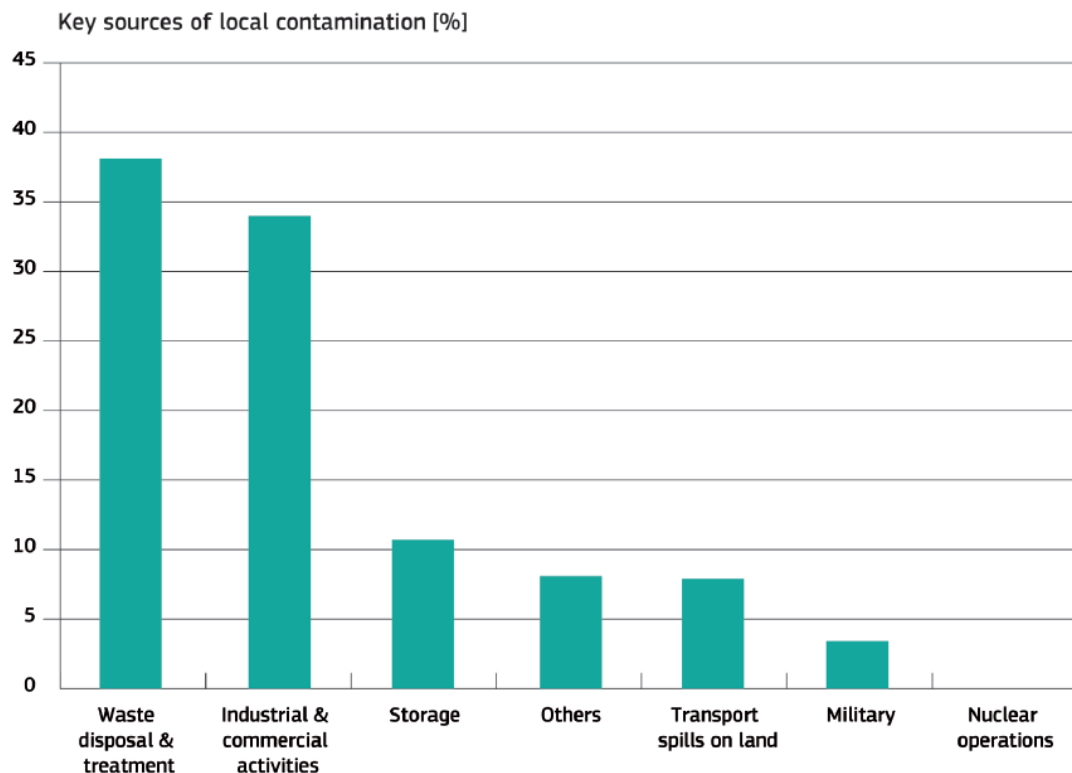


Figura 1: Fuentes principales de contaminación en Europa al año 2011

Fuente: Progress in the management of Contaminated Sites in Europe

En general, los sectores de producción contribuyen más de 60% de la contaminación del lugar. Del resto, una gran parte (el 32%) de la contaminación viene de los sectores de servicio.

Las categorías del sector de servicio son:

- Estación de petróleo
- Estación de servicio de coche
- Limpieza en seco
- Impresoras y fotocopadoras

Las categorías del sector de producción son:

- Producción de energía
- Industria de aceite
- Industria química
- Industria de metal pesado
- Industria electrónico
- Industria de vidrio, cerámicos, piedras, arena
- Industria textil, cuero
- Industria de madera y papel
- Industria alimentaria
- Procesamiento de productos orgánicos

La categoría de la minería y otros

- Sitios de minas
- Campos de tiro

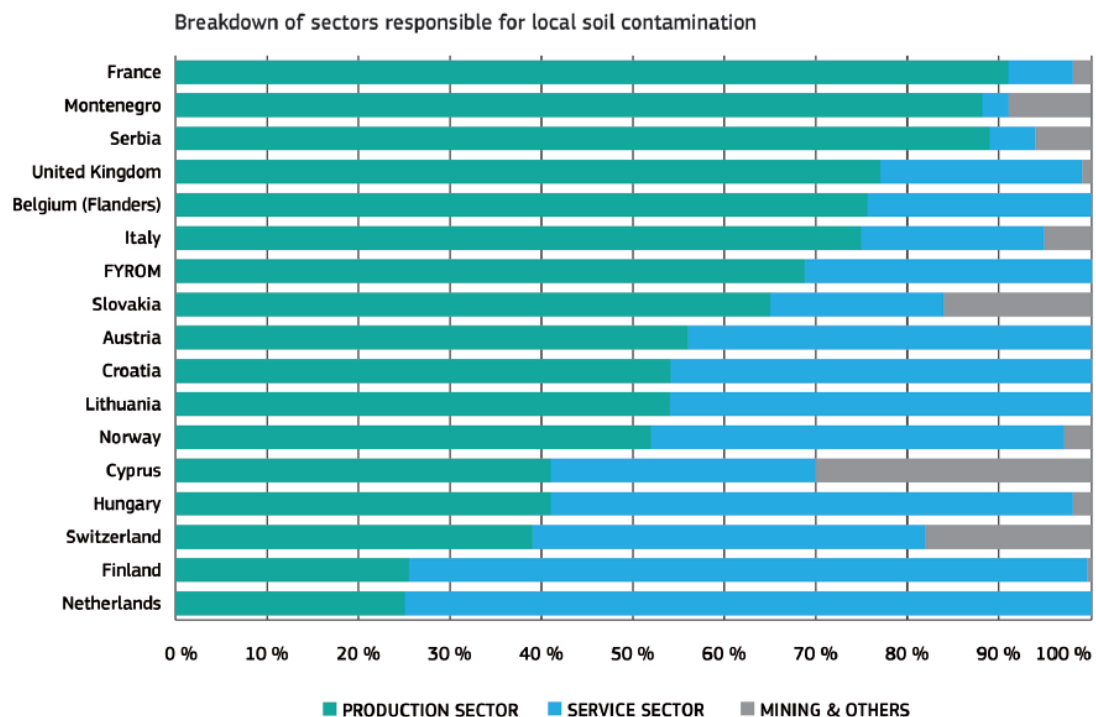


Figura 2: Desglose de los sectores responsables de la contaminación de diferentes estados de la unión europea al año 2011

Fuente: Progress in the management of Contaminated Sites in Europe

Cabe destacar que en el sector productivo, las industrias tradicionales que generan contaminación como: textiles, cuero, madera y papel están perdiendo relevancia, mientras que las industrias de metales o las actividades mineras continúan siendo importantes fuentes de contaminación. Para el sector servicios, las estaciones de gasolina son las fuentes mencionadas más frecuentemente. Además, hay que señalar que en las décadas señaladas el inicio, la eficiencia de la producción era bajas y las tecnologías y métodos eran antiguos, abocando directamente los residuos a bajo tierra.

En el año 2005, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (**U.S EPA**) ha identificado entre 235.000 y 355.000 lugares que requieren limpiar. Nueves años después, el informe oficial de la Agencia Europea de Medio Ambiente (**EEA**) revela que hay 2,5 millones de lugares en Europa están potencialmente contaminados y otros 340.000 lugares están reconocidos y solo el 15% de estas lugares están remediados.

El término **lugar contaminado** se refiere a un área bien definida, donde la presencia de la contaminación del suelo ha sido confirmada y esto presenta un riesgo potencial para los seres **humanos, el agua, los ecosistemas o otros receptores**.

El lugar potencialmente contaminado se refiere a un área sospechosa no verificada, donde falta investigaciones detalladas como el magnitud de la contaminación, el riesgo que puede impacta, etc.

Estos lugares usualmente son: Vertedero municipal o industrial, zona militar, almacenamiento de productos químicos y aceites, lugares derramados por sustancia. Las sustancias que llevan los lugares contaminados pueden tener un impacto grave sobre la calidad del suelo y de las aguas subterráneas.

El presente proyecto dará más importancia a las aguas subterráneas que el suelo porque:

- En primer lugar, el agua es un recurso limitado y su escasez ya afecta a todos los continentes, Cerca de 1.200 millones de personas, quinta parte de la población mundial viven en áreas de escasez física de agua. Mientras que 500 millones se aproximan a esta situación.
- En segundo lugar, el agua es un fluido, eso significa que no es fijo como el suelo (sólido) sino lleva movimiento y por lo tanto puede ser un medio de propagación de la contaminación.

1.1.2 Compuestos contaminados en la tierra y en las aguas subterráneas

Diferentes contaminantes tienen diferentes efectos en la salud humana y el medio ambiente en función en sus propiedades. Por ejemplo: su potencial para la dispersión, su solubilidad en agua, etc.

Los contaminantes que afectan suelo son:

- Hidrocarburos clorados (CHC)
- Aceite mineral
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)
- Metales pesados
- Fenoles
- Cianuros
- Hidrocarburos aromáticos (BTEX)

Los contaminantes que afectan a las aguas subterráneas son:

- Hidrocarburos clorados (CHC)
- Aceite mineral
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)
- Metales pesados
- Fenoles
- Cianuros
- Hidrocarburos aromáticos (BTEX)

Most frequently applied occurring contaminants

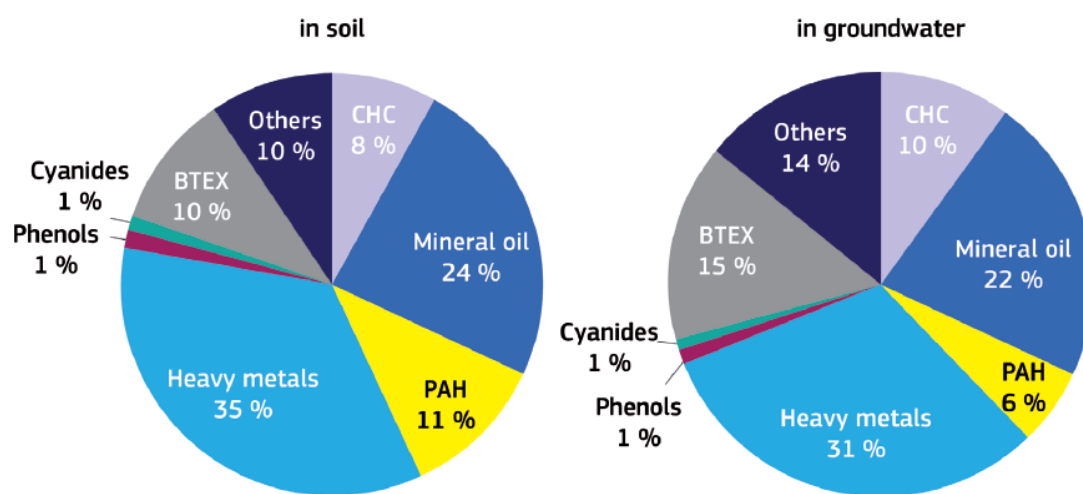


Figura 3: Descripción general de contaminantes que afecta al suelo y las aguas subterráneas en Europa al año 2011

Fuente: EIONET priority data flow 2006 and 2011

La distribución de los distintos contaminantes es similar en el líquido o en el suelo. Las categorías de los principales contaminantes son aceites minerales y metales pesados. Por ejemplo, en Bélgica y Lituania tienen más de un 50% de contaminación en la matriz sólida por los aceites minerales. Por el contrario, en Austria y República de Macedonia los metales

pesados son la causa principal. Y también se puede observar que la existencia del Cianuros y Fenoles es pequeña, pero significativa.

1.1.3 Control y legislación

A partir del año 2001, la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA) ya comenzó a desarrollar un conjunto básico de indicadores con objetivo de proporcionar una base manejable y estable para informar del estado del medio ambiente europeo. De hecho, la agencia ya empezó los primeros pasos desde el año 1996, en aquel año se inició la recogida de datos comunes.

Estos indicadores son constantemente revisados y actualizados por la agencia, algunas veces también los añade unos nuevos. Aproximadamente cada dos años la agencia publica un informe de los indicadores, el informe se llama “Progress in management of contaminated sites”. Hasta enero del año 2014, la agencia ya ha publicado seis informes.

El objetivo de la legislación y el marco regulatorio actual y prospectivo de la unión europea es prevenir una nueva contaminación de los suelos, por ejemplo: la legislación (The integrated Pollution and Prevention Control Directive **IPPC 2008/1/EC**) y el marco regulatorio (the Directive on Industrial Emission **IED/2010/75EU**) se dirigen a dar lugar a menos entradas de contaminantes en el suelo al futuro. Sin embargo, todavía se produce nuevos sitios significativamente contaminados como resultado de accidentes y las actividades ilegales.

Hasta ahora, los diversos estados de la unión europea todavía no han llegado a un acuerdo sobre los requisitos legales para la protección general o la reducción de la contaminación del suelo. A pesar de esto, a nivel nacional, un total de 17 países ya han establecido metas políticas para la gestión de los lugares contaminados. Además, 28 de los 39 países ya tienen un inventario completo. Los inventarios son indispensables para la vigilancia de la contaminación de los lugares.

Tabla 1: Información general de los objetivos establecidos de los 17 países

Fuente: EIONET priority data flow 2006 and 2011

Country	Year	Political or technical target
Austria	2025	Identification of Contaminated Sites completed
	2030 – 2040	Essential part of the Contaminated Sites problem should be managed
	2050	Remediation and reintegration of identified Contaminated Sites into economic and natural cycle
Belgium (Flanders)	2036	Remediation started on sites with potentially contaminating activities and/or that are considered to be contaminated
Croatia	2025	Remediation of <<hot spots>>, locations in the environment which are highly burdened with waste
Czech Rep.	2040	Political/technical level [government decree]: Environmental remediation of uranium and coal facilities DIAMO
Denmark	2016	Site identifications and preliminary investigations

		are completed nationwide
Estonia	2030	All contaminated areas to be remediated or sustained
FYR of Macedonia	2008-2014	Implementation of the closure/remediation measures
Hungary	2050	Handling of all historic Contaminated Sites. The Gov. Decision No. 2205/1996. (VIII.24.) adopted the National Environmental Remediation Programme (OKKP), which has three stages: short, medium and long.
Kosovo	2018	Drafting of land cadastre and developing monitoring system
	2025	Re-cultivation and adequate use of agricultural land
Montenegro	2008-2012	Recovery and/or closure of existing dumpsites, remediation of hot-spots (Contaminated Sites), construction of regional sanitary landfills
Netherlands	2015	Bringing risk at sites to an acceptable level for the current land use Handling of sites at risk with current land use
Norway	2012	Handling of (approx. 250) sites completed, where pollution is shown to be most serious, i.e. where pollution is released to priority areas or can pose a human health risk.
Romania	2020	Environmental remediation of the majority polluted areas
Serbia	2014	Priority list for remediation will be established.
	2019	20 % of priority sites should be remediated.
Slovakia	2015	Remediation of the Contaminated Sites with the highest risk to human health and environment (to reach «good status of water» with respect to the Water Framework Directive)
Sweden	2050	Environmental objective: a non-toxic environment Remediation of priority sites by 2010 Other Contaminated Sites contained or remediated by 2050 at the latest
Switzerland	2025	Remediation or containment of historic soil contamination

La prioridad principal es ir a tratar los lugares contaminados que pueden causar un riesgo para la salud humana. Con fecha de expiración de algunos países en el año 2050 se puede ver que hay gran lentitud a la hora de llevar a cabo el tratamiento. Esto es debido a la falta de interés por los gobiernos, ya que la gran parte de los gastos de remediación se derivan del presupuesto público.

Los gastos anuales a nivel nacional para la gestión de los lugares contaminados son en promedio de uno 10€ por habitante, que van desde aproximadamente 2€ en Serbia a más de

30€ en Estonia. Su relación con el PIB nacional es un promedio de 0,4€ por cada millón de euros. Estos números han disminuido en comparación con el año 2006 que era 0,7€ por cada millón y 12€ por habitante.

Los costos de los proyectos de remediación caen en el rango entre 50.000€ y 500.000€, en promedio, el 15% de los gastos sirven en investigar del sitio y el 81% se gasta en medidas de tratamiento. El resto se usa para las medidas de cuidado posterior o medidas de reurbanización.

1.1.4 Técnicas de remediación

Las técnicas tradicionales son conocidas como las técnicas de tratamiento ex-situ: *pump and treat* (Bombear y tratar), *off-site disposal* (excavación y eliminación fuera del sitio), etc.

En el caso de remediación por *off-site disposal*, los operarios sacan el “*contaminated plume*” del subsuelo del terreno y lo transportan al punto de remediación más cercano; ahí es donde se hará el tratamiento posterior. Se puede observar que en este tipo de tratamiento ex-situ, se debe excavar suelos innecesarios y el tratamiento no es instantáneo. Aún así, su gran debilidad es otra: el precio; sobre todo en un proyecto público subvencionado por el estado y mucho más en tiempo de crisis. La mayor ventaja de esas técnicas es su sencillez, pero tienen desventajas graves como baja eficiencia, no sostenibilidad debido a su costo alto y lentitud. Cabe destacar que la excavación es una de las técnicas más convencionales.



Figura 4: Tratamiento ex-situ y control

Fuente: REMEDIATION STRATEGIES

Por las razones anteriormente mencionadas, los científicos están buscando técnicas más rentables y en los últimos años ha habido un avance significativo, ya que ha surgido la técnica de tratamiento in-situ (pasivo). La técnica in-situ pasivo se llama PRBs (Permeable reactive barriers); son trincheras excavadas en el subsuelo colocando un muro hecho de material

granular para interceptar el “contaminated plume”. Se puede decir desde el punto de vista tecnológico que la tecnología in-situ (pasivo) es un cambio de generación. Porque con ella, el tratamiento es en lugar y eso favorece a una reducción del costo de transporte y además disminuye la posibilidad de propagación de los contaminantes.

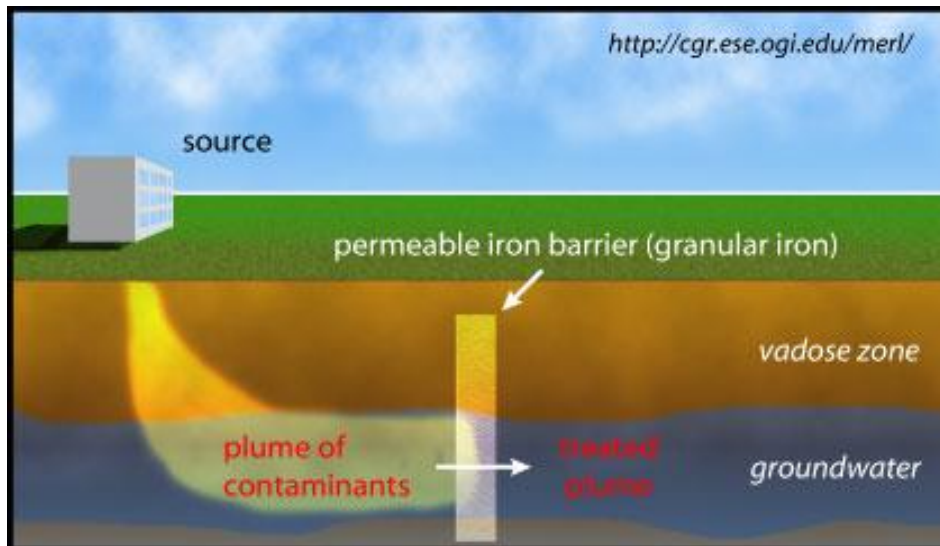


Figura 5: Descripción de la técnica in-situ pasivo (Permeable reactive barriers)

Fuente: Center of Groundwater Research

La utilización de PRBs permite la casi inmediata accesibilidad y disponibilidad del sitio después de la instalación, no hace falta la proporción de energías externas. Pero tiene unas limitaciones claras:

- Sólo se puede usar para el tratamiento de la fase disuelta, requiere una movilidad de la capa de agua.
- Por cuestiones de construcción, la altura máxima del “pared” está restringida aproximadamente a 15m. Eso implica que hay dificultades en tratamiento profundos.
- Coste alto a la hora de sustitución (limitación en términos de control y mantenimiento).
- Es un tratamiento a largo plazo, el complejo proceso biogeoquímico que ocurre en el interior del PRB puede conducir a la precipitación de minerales, la acumulación de gases y crecimiento de biomasas, fenómenos que pueden causar una reducción progresiva de la reactividad y la permeabilidad.

Todas las técnicas anteriormente mencionadas tienen el inconveniente de la dependencia de esas 4 factores:

- La estructura
- La geoquímica

- La hidrogeología
- La dificultad de acceso

Finalmente, en tiempos recientes, han surgido las técnicas de la tercera generación que son tratamientos in-situ:

- Inyección
- Tratamiento térmico
- Tratamiento oxidación química

Aquí queremos hacer un énfasis a la técnica de inyección. La ventaja más prominente de la técnica de inyección es que con la ayuda de nanopartículas en forma de suspensión coloidal se puede aplicar en casi cualquier ubicación y profundidad. La tecnología de inyección de hierro no es el único método que puede usar las nanopartículas del hierro, por ejemplo en PBRs, las nanopartículas del hierro puede efectuar de *reactive médium*. Sin embargo, inyección y nanopartículas son la mejor combinación entre las técnicas de remediación y materiales de remediación. La ventaja única que tiene la combinación entre la inyección y nanopartículas es que permite apuntar la suspensión del hierro directamente al contaminante.

1.1.4.1. La técnica de inyección

La estrategia consiste en perforar varios pozos de inyección (esto incluye conducir, empujar y vibrar barras) encima del suelo contaminado “*plume*”. La distribución de los pozos depende de la geología y la geoquímica del lugar contaminado. Las heterogeneidades subsuperficiales tales como capas consolidadas altamente, adoquines, etc pueden afectar su localización.

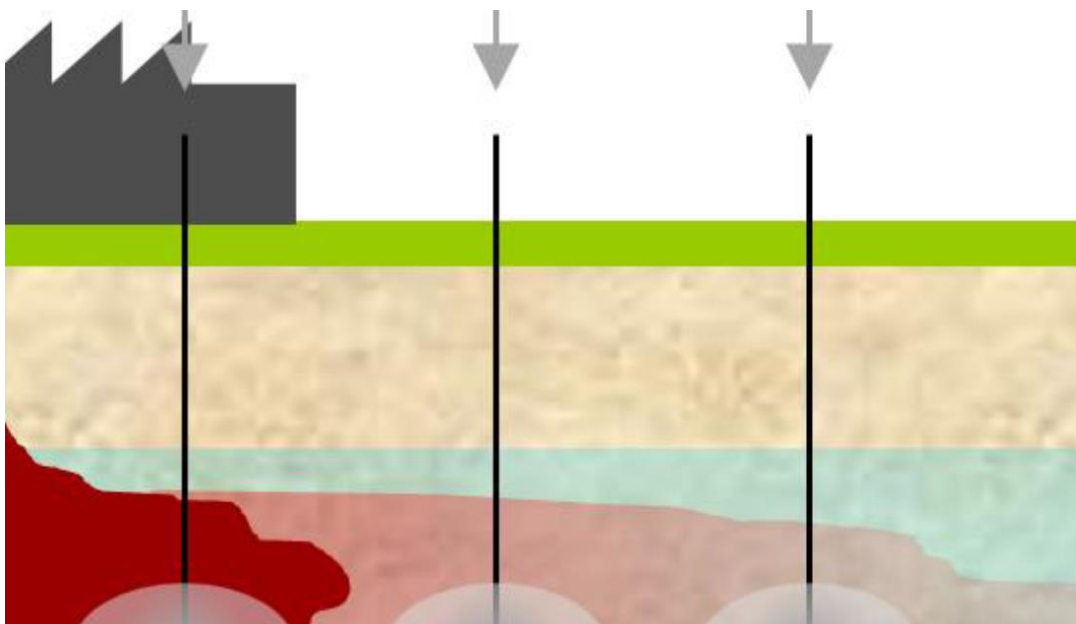


Figura 6: Pozo de distribución

Fuente: Solinst

Después de la perforación, los ingenieros miden el estado físico del terreno con las sondas . A pesar de que la medición por sondas es puntual y está limitada espacialmente, los resultados pueden tener una representatividad alta.

Luego, se recogen muestras como suelos, aguas subterráneas o aire del suelo para hacer un test piloto, llevan los materiales extraídos al laboratorio a ensayar para determinar:

- la cantidad de nVZI necesaria
- ver la cinética de reacción y la formación de productos de degradación
- probar la inyectabilidad y movilidad
- Determinar la estabilidad
- y encontrar el punto óptimo de la presión, caudal, etc para la inyección

Cuando todo está hecho, se inyecta la suspensión coloidal de nZVI, formada por dos o más fases. Principalmente una continua, normalmente fluida y otra dispersa en forma de partículas generalmente sólidas (la fase dispersa es la que se halla en menor proporción). A través del pozo, la suspensión fluye entre los poros de los disolventes contaminados, de esta manera las nanopartículas habrán un contacto directo con las superficies de los contaminados y reaccionarán formando un producto estable.

Dentro de esta tecnología también hay varios métodos de aplicación, por ejemplo, *Injection via fliters, direct push, gravitonal infiltration, combined injection and abstraction*. Depende de los factores que se he mencionado anteriormente, puede variar la técnica y obtener el mejor resultado requerido.

Para terminar, debe comentarse que las técnicas “tradicionales” todavía prevalecen en el tratamiento de suelos contaminados. Particularmente, la excavación y eliminación fuera del sitio representa en promedio el 30% de dichas actividades. Con respecto al tratamiento de aguas subterráneas contaminadas, hasta la fecha, las medidas in-situ o ex-situ se aplican más o menos en la misma proporción.-Sin embargo, hay una clara tendencia hacia las técnicas innovadoras. Considerándolo todo, las nuevas técnicas tienen un gran espacio para crecer en un futuro próximo.

1.1.5 Requisitos en las propiedades de las materiales

Las propiedades claves que requieren cualquiera de las nanopartículas, y en especial para las nanopartículas de hierro que son el objeto del presente proyecto, para utilizar en la remediación in-situ de aguas subterráneas contaminadas son:

- 1) Material versátil
- 2) Alta reactividad para la eliminación de contaminantes.
- 3) Tamaño - movilidad (fluidez) dentro de medios porosos
- 4) Suficiente longevidad reactiva
- 5) Baja toxicidad
- 6) Coste competitivo

Versátil: Primero de todo, se debe asegurar que el material escogido pueda tratar lo más ampliamente posible los contaminantes. Las características del hierro satisfacen perfectamente a esta exigencia, se puede remediar desde β -lactámicos y antibióticos basados en nitroimidazol; colorantes azoicos; disolventes clorados; plaguicidas clorados; organofosforados; nitroaminas; nitroaromáticos; p-clorofenol; polibromodifeniléteres; bifenilos policlorados; aniones inorgánicos, incluso nitrato; perclorato; metales de tierras alcalinas, incluso bario y berilio; metales de transición, incluyendo cromo, cobalto, el cobre, plomo, molibdeno, níquel, plata, el tecnecio y vanadio; metales post-transición, incluyendo zinc y el cadmio; metaloides, incluyendo el arsénico, selenio; y actínidos, incluyendo uranio y el plutonio. Debido a la gran variedad de posibles contaminantes químicos, hay diferentes vías de eliminación que incluyen adsorción, precipitación, y por reducción química.

El mecanismo de la eliminación de contaminantes de las aguas subterráneas más reconocido es a través de la reducción química y requiere que el contaminante sea adsorbido o en estrecha proximidad entre en contacto a nivel electrónico (*electronic range*) a través de la superficie del hierro. Para el tratamiento de los contaminantes orgánicos, la eliminación se produce generalmente a través de la degradación reductiva de la sustancia química, es decir, el contaminante se destruye físicamente. Para el tratamiento de muchos metales pesados y radionucleidos la eliminación se produce normalmente a través de la inmovilización.

Reactividad: El nZVI se ha demostrado como altamente eficaz para la eliminación/degradación de un rango amplio de especie contaminantes a partir de soluciones sintéticas simples. Cabe destacar que la alta eficacia para en la eliminación de un rango amplio de contaminantes está basada en resultados con soluciones simples (ensayos con condiciones ideales, solo están presentes los contaminantes y las nanopartículas), falta comprobar el rendimiento con reacciones complicadas. Según algunos estudios han observado que el tiempo necesario varía según diferentes reacciones.

La estrategia de remediación más utilizada utiliza dos conceptos básicos: Desplegar una masa de nZVI significativamente superior a la necesaria y reabastecer la zona contaminada con nZVI regularmente.

Tamaño – Movilidad (Fluidez): La técnica de remediación está basada en el contacto directo entre la superficie de nanopartículas y el contaminante, y entonces la movilidad de las partículas juegan un papel muy importante para la eficacia de remediación.

Cuando el tamaño de las partículas disminuye, la proporción de átomos que contacta con la superficie aumenta, de manera que aumenta la tendencia de adsorción, interacción y reacción con otros átomos, moléculas y complejos para lograr la estabilización de carga. Debido a su extremadamente alta superficie específica, las velocidades de reacción y reactividades son mucho más superiores que para otros materiales granulares. Además, el tamaño minúsculo permite que las nanopartículas estén incorporadas dentro de la suspensión acuosa con comportamiento coloidal. Estando en un estado coloidal pueden evitar la degradación por las aguas que contiene el aire.

En caso de hierro granular (micrométrico), cuando las partículas pasan por los poros del suelo, pueden crear fácilmente una acumulación del nZVI y producir una obstrucción y bloquear el

paso. Sin embargo, gracias al tamaño nanométrico, las partículas pueden cruzar con menos dificultades por los poros del suelo. Aún así, dependiendo de la estabilidad coloidal su movilidad en medios porosos está limitada.

Longevidad: Su alto potencia de reducción y sus altas tasas de reactividad en general, dictan que la persistencia dentro del ambiente subsuperficial está limitada. Parece ser que hasta el nZVI más eficazmente estabilizado y diseñado estarán inmovilizado en el subsuelo a través de la agregación, la sorción mineral o la degradación oxidativa dentro de escalas de tiempo en el orden de días a semanas. Debe mencionar que el nZVI en el agua subterránea es muy poco probable que perjudique a seres humanos u otros mamíferos, ya que estaría oxidado e inertizado mucho antes de entrar en contacto con ellos.

Toxicidad: Las nanopartículas pueden perjudicar a los organismos vivos. Se ha investigado la toxicidad para diferentes tipos de células. Diferentes estudios parecen mostrar que nZVI pueden reaccionar rápidamente con el oxígeno y provocar la muerte de las células pulmonares, además de que la exposición de células neuronales en nZVI puede causar daño y limitación al crecimiento. Incluso, la oxidación de nZVI dentro de una célula puede generar una especie de oxígeno reactivo y esto puede dañar las estructuras internas como ADN.

Pero otros laboratorios han demostrado con ensayos de que los efectos son extremadamente limitados, es muy posible que las nanopartículas en ambiente natural puedan ser menos tóxicas que lo indicado por los experimentos de laboratorio. En otro caso real, se demostró en laboratorio que las nanopartículas destruyeron microbios, pero no se ha observado un daño seriamente en cultivos en suelo después de 30 días de exposición.

El mayor riesgo para los humanos de las nZVI es más obvio durante el manejo por vía de inhalación y no cuando está por debajo del suelo. Se debe tomar cuidado y precauciones a la hora de manejar el nZVI seco, y si usa en forma de suspensión o coloidal, el peligro queda eliminado inmediatamente.

Coste: Aparte de los requisitos mencionados anteriormente, hay otro que es muy importante que es el coste. Por ejemplo, las nanopartículas de plata tienen una buena reactividad con contaminantes acuosos y también su estabilidad como suspensiones coloidales. Sin embargo, su precio por kilogramo es demasiado alto para problemas ambientales.

- Coste material
- Coste de instalación
- Coste de operación y mantenimiento

En el año 2012, dependiendo del tipo y cantidad pedida el precio de nZVI oscila en el rango de 50 – 150 dólares por Kg. Para competir con otros métodos de tratamiento, el precio debe reducir aproximadamente a < 10 dólares por Kg.

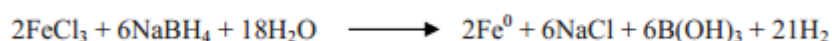
Debido a su bajo coste, el hierro es el material principalmente estudiado y aplicado a la remediación de las zonas contaminadas.

1.2 MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO

Al principio de la investigación con nZVI, las nanopartículas se fabricaban por métodos físico-químicos y estos métodos resultaban muy caros, con el progreso del conocimiento de las nanopartículas se empezaron a fabricar por un método único, es decir, por puramente químico o puramente físico. Muchos de los científicos han optado por el primero debido a las limitaciones del método físico. Algunos ejemplos del método químico son: la síntesis química y la condensación en fase de vapor que típicamente involucran sustancias químicas tóxicas, equipo sofisticado y un trabajo extenso (requiere procesos adicionales para la separación y eliminación de subproductos).

1.2.1 Reducción por borohidrato

Este método se consiste en la reacción entre borohidruro de sodio, agua con tricloruro de hierro que genera hierro de valencia zero.



El tamaño de partículas obtenidas tiene aproximadamente un diámetro de 80nm.

1.2.2 Reducción mediante hidrógeno de óxidos de hierro.

Otra forma de obtener nZVI es por reducción de los óxidos de hierro a una alta temperatura en una atmósfera de hidrógeno. Se somete los óxidos de hierro a temperatura entre 200 y 600°C y pasa un flujo de hidrógeno a través de ellos.

El tamaño de las partículas oscila entre 20 y 100 nm y tienen una superficie específica de alrededor de 20 a 25 m²/g.

Debe destacar que es el único método que se utiliza en europa àra producir de nanopartículas a gran escala, pero consume una gran cantidad de energía y materiales, este inconveniente implica que es un método poco rentable.

1.2.3 Molienda mecánica.

Actualmente ha aumentado mucho la investigación de procesos de molienda mecánica para la producción de nanopartículas, ya que no requiere de reactivos o disolventes muy contaminantes, el equipamiento no es muy caro y los trabajos extensos. El proceso se puede llevar a cabo en seco o en presencia de un líquido.

1.2.3.1 Mecanismo de la molturación de las bolas de hierro

Durante la molturación de alta energía las partículas de polvo (de varias decenas de micras, como máximo) han sido aplanadas, soldadas en frío, fracturadas, y re-soldadas en repetidas ocasiones. Siempre que dos bolas de acero chocan, una cierta cantidad de polvo está atrapado entre ellos.

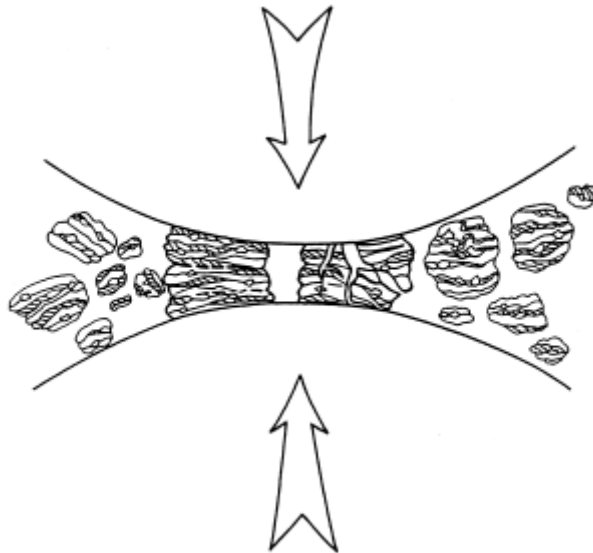


Figura 7: Mecanismo de deformación del polvo entre los elementos de molienda.

Fuente: *Mechanical alloying and milling*

Debido a la fuerza del impacto se deforman plásticamente las partículas de polvo que conducen a un trabajo de endurecimiento y fractura. Las nuevas superficies creadas por las bolas permiten que se suelden entre ellas y esto conduce a un aumento en el tamaño de partícula. Dado que en las primeras etapas de molturación, las partículas son blandas, su tendencia es soldarlos juntos y forman partículas más grandes. Se empieza a desarrollar una gama amplia de tamaños de partículas, de pequeño a grande comparando con los materiales de partida. Las partículas compuestas en esta etapa tienen una estructura de capas (layered structure) consistente en varias combinaciones de los constituyentes de partida. Con la continua deformación, las partículas consiguen un endurecimiento y fractura por el mecanismo de rotura por fatiga y/o por la fragmentación de copos (*flakes*) frágiles. En esta etapa, la tendencia a la fractura predomina sobre la soldadura en frío. Debido al impacto continuo de bolas, la estructura de las partículas se refina de manera constante, aunque el tamaño de la partícula puede disminuir o no dependiendo del tipo de sólido.

Después de la molturación durante un determinado período de tiempo, se alcanza el equilibrio de estado estacionario, donde la velocidad de soldadura que tiende a aumentar el tamaño de partículas en promedio y la tasa de fractura que tiende a disminuir el tamaño medio de partículas compuestas son similares. Las partículas más pequeñas son capaces de soportar deformación sin fracturarse y tienden a soldar en trozo más grande, con una tendencia general para conducir las dos partículas (muy finas y muy grandes) hacia un tamaño intermedio. En esta etapa cada partícula contiene sustancialmente todo de los ingredientes iniciales, en la

proporción que se mezclan entre sí y las partículas llegan a la saturación de la dureza debido a la acumulación de energía de deformación. La distribución del tamaño de las partículas en esta etapa es estrecha, ya que las partículas más grandes que el promedio han reducido su tamaño con la misma velocidad que los fragmentos más pequeños que el promedio crecen a través de la aglomeración de partículas pequeñas.

En las primeras etapas de la molturación de componentes dúctiles, debido al proceso de micro-forja estas componentes quedan aplanadas a la forma de plaquetas. Una pequeña cantidad de polvo se suelda sobre las superficies de bolas. En la siguiente etapa, las partículas aplanadas se sueldan en frío entre ellos y forman una estructura laminar. Se observa también un aumento en el tamaño de partícula. Con el aumento del tiempo de la molturación, las partículas de polvo compuesto consiguen a mejorar la dureza y incrementar la fragilidad. Además obtendrán fragmento con dimensiones más equiaxiales.

El método que se ha escogido es la molturación mecánica en medio líquido, a diferencia de los métodos químicos, no utilizamos productos peligrosos y es completamente escalable para la fabricación a gran escala, esperando que además sea sencillo y rentable. En este método, la reducción del tamaño de partícula está basado en el desgaste mecánico entre bolas y polvos de hierro; se golpea y fractura las materiales de partida en microescala. Teóricamente, La fuerza de impacto, compresión, cizalla (abrasión) y/o cortado pueden aumentar la reactividad y producen además una mejora a nivel de dureza y resistencia.

1.2.3.2 Variables de la molturación

La molturación es un proceso complejo y existen una serie de variables que influyen en el rendimiento del proceso. Los parámetros que tienen un efecto más importante sobre la constitución final de polvo son:

- 1) El tipo de molino
- 2) Recipiente de la molienda
- 3) La velocidad máxima de la molienda
- 4) Tiempo de molturación
- 5) Tipo, tamaño de las bolas, medio de la molturación
- 6) La relación de peso entre las bolas y el polvo
- 7) Grado de llenado del vial
- 8) La atmósfera de la molturación
- 9) Agente de control del proceso
- 10) La temperatura de la molturación

Todas estas variables no son completamente independientes. Por ejemplo, el tiempo óptimo de la molturación depende del tamaño de las bolas, la temperatura y el medio de la molturación, la relación de peso entre la bola y el polvo, etc.

En la práctica, algunos de esos variables son inviables o limitados debido a las condiciones reales del laboratorio.

El tipo de molino y el recipiente: no hemos tenido la opción de escoger ni el tipo ni el recipiente de la molienda.

La maquinaria que tenemos en el laboratorio es el molino planetario de la marca Fritsch GmbH.



Figura 8: Molino planetario de la marca Fritsch

Su nombre viene del movimiento planetario que hacen sus viales. Estos viales están situados en un disco de soporte giratorio y tienen un mecanismo de impulsión especial hace que giren en torno a sus propios ejes.



Figura 9: Viales del molino

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

Las fuerzas centrífugas producidas por los viales y las producidas por el disco de soporte giratorio actúan sobre el contenido del vial. Dado que los viales y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan alternativamente del mismo modo y direcciones opuestas., Esto permite evitar un posible “pega” de los materiales a moler. Las bolas de molienda al correr friccionan la pared interior del vial y chocan contra la pared interior opuesta.

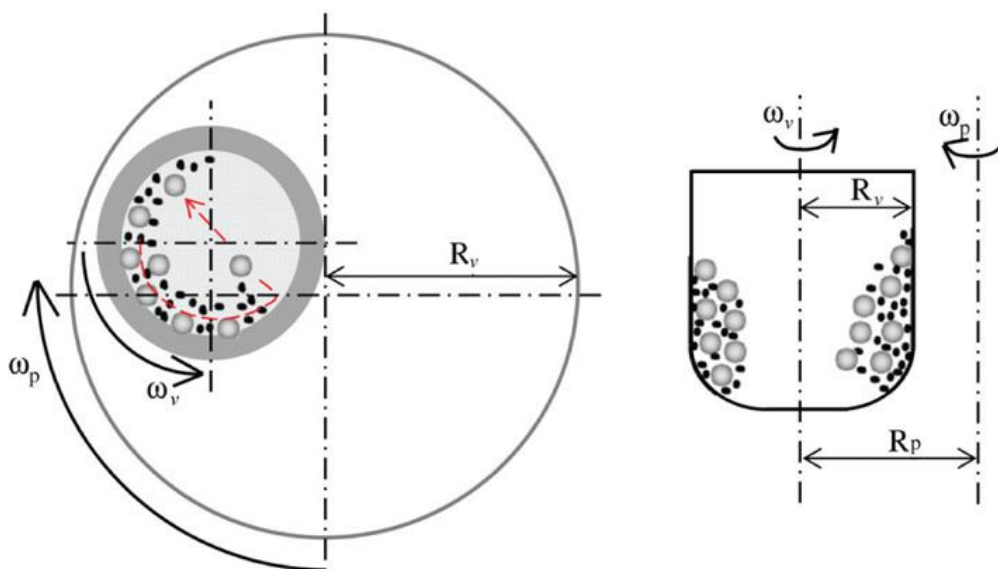


Figura 10 : Descripción de la funcionamiento del molino planetario

La velocidad máxima de la molienda: Es fácil darse la cuenta de que cuanto más rápido gira el molino mayor sería la entrada de energía al polvo. En el nuestro caso, la máxima velocidad a la que puede llegar la máquina es 400 RPM (revoluciones por minuto) y eso genera el máximo de energía que se puede introducir.

El tiempo de la molturación: El tiempo es el factor más importante, se debe elegir un tiempo justo para alcanzar un estado de equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo. Con la realización de la práctica hemos dado la cuenta de que si los polvos muelen a un tiempo más largos de lo necesario producirá algunas fases indeseables. En algunos ensayos no pasaron una experiencia muy curiosa, debido a la soldadura en frío el resultado de la molturación en 24 horas salió mejor que una de 48 horas.

Tipo, tamaño de las bolas y el medio de la molturación: El medio debe tener suficiente densidad de manera que las bolas pueden crear suficiente fuerza de impacto sobre el polvo. El tamaño de las bolas tiene una influencia en la eficiencia de la molturación. Según hemos observado en los ensayos, con la misma condición, hay una clara tendencia de que cuanto más pequeña sean las bolas, más porcentaje de nanopartículas habrá y más densa será el “crudo” obtenido. Aquí cabe destacar que por el motivo de tiempo, no hemos podido probar en un experimento con la combinación de diferentes tamaños de bolas.

La relación de peso entre las bolas y los polvos (BPR): Es otro variable importante en el proceso de la molturación, también se denomina como relación de cargas (CR). El BPR tiene un significativo efecto en el tiempo requerido para conseguir una fase particular en los polvos que

se muelen. Cuanto mayor sea el BPR, más corto es el tiempo requerido. Por ejemplo, en un ensayo de BPR alto, debido a un aumento de la proporción en peso de las polas, el número de colisiones por unidad de tiempo aumenta y por consiguiente, más energía se transfiere a las partículas del polvo y así la molturación se lleva a cabo más rápidamente. Sin embargo, tiene un inconveniente, se genera más calor y esto puede cambiar la constitución del polvo. Varios estudios han revelado que en condiciones “suaves” (baja BPR, velocidad de rotación baja, etc) se produce hierros de fase metaestable mientras en condiciones “duras” se producen transformaciones de fase.

El grado de llenado del vial: La molturación entre los polvos de hierro se produce debido a las fuerzas de impacto ejercidas sobre ellos, es necesario que haya suficiente espacio para las bolas y los polvos que se mueven libremente en el recipiente. Si la cantidad de las bolas y los polvos es pequeña, entonces la tasa de producción es muy pequeña. En caso contrario, si la cantidad es alta, entonces no hay suficiente espacio para mover las bolas y así la energía del impacto es menor.

El ensayo que ha dado el mejor resultado ha sido por **la modificación de la relación del peso y el grado de llenado del vial**. Durante el período de ensayos, **el segundo problema** que se tuvo fue que solo se podía alcanzar un 50% de partículas nanométricas. Hasta aquel momento siempre se tuvo la misma relación de peso. Optamos de reducir la cantidad de bolas para variar la energía de impacto tanto en las bolas como en los polvos. La prueba salió bastante bien, ya que el resultado del porcentaje de nanopartículas osciló entre un 75% y un 80%.

La atmósfera de la molturación: Su principal utilidad es evitar la oxidación por parte de las moléculas de agua que existen en el aire. Con la existencia de óxidos dentro del recipiente, se puede perjudicar la reactividad de las nanopartículas. Usualmente, se introduce un gas inerte tal como argón o helio.

Agente de control del proceso: Las partículas de polvo quedan soldadas en frío entre sí, especialmente si son dúctiles (como el hierro), debido a la fuerte deformación plástica experimentada por ellos durante la molturación. Se añade el agente de control de proceso (lubrificante o agente tensioactivo) al polvo durante la molturación para reducir el efecto de soldadura en frío. Su función es minimizar la soldadura en frío, de ese modo se inhibe la aglomeración de los polvos.

Existe una gama amplia de productos como agentes de control, el producto que hemos optado fue el Monoetilenglicol (**MEG**), es un líquido viscoso, eso facilita la creación de una suspensión coloidal. El volumen añadido es 200 ml, una cantidad que llega hasta a cubrir las bolas.

La temperatura de la molturación: La mayoría de los documentos hablan de efectos de la temperatura sobre la formación de la fase amorfa, eso nos interesamos poco y por lo tanto no vamos a explicar con detalle. Sí que nos preocupa en la temperatura de la molturación es la dependencia entre la temperatura y la soldadura en frío. A mayor temperatura, mayor soldadura.

1.3 ANTECEDENTES EN EL PROCESO DE LA MOLTURACIÓN DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN.

Newton decía: "If I can see a bit farther than some others, it is because I am standing on the shoulders of giants." Este proyecto se basa en los resultados obtenidos por el grupo de investigación en épocas anteriores. De la experiencia anterior se ha podido ahorrar tiempo, evitar errores costos y desarrollar con más profundidad el presente proyecto.

Para conocer el punto de partida del presente proyecto, es imprescindible mencionar los experimentos que se hicieron anteriormente. Anteriormente se estudiaron tres de las diez variables dentro del proceso de la molturación. Se hicieron diferentes experimentos variando uno de estos parámetros y también variando la combinación de estos parámetros.

Los variables que se probaron fueron las siguientes:

- Tiempo de la molturación
- Agregación de aditivos
- Tamaño de las bolas

1.3.1 Experimentos con tiempo de la molturación como variable

Como el título indica, los primeros experimentos variaon solamente el tiempo de la molturación. La metodología consistió en molturar las bolas de acero y polvo de hierro en el recipiente con de Monoetilenglicol(MEG). La función de Las bolas de acero es triturar polvo de hierro y el Monoetilenglicol se usó para evitar la soldadura entre las partículas del polvo y crear un medio ideal de la molturación; medio con suficiente densidad y viscosidad.

La composición de cada molienda era:

- 100ml de MEG
- 250g de bolas de acero S660 (diámetro 1,7mm)
- 1,5g de polvo de hierro con diámetro medio de 3 μ m
- La velocidad de la rotación fue: 400 rpm constante.

El resultado obtenido por difracción láser fue el siguiente:

Tabla 2: Resultados de varios experimentos con diferentes tiempo de la molturación

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio \varnothing	Mediana \varnothing	< 1 μ m
	μ m	μ m	%
NA 24 (24 h)	5,65	4,31	0,10
NA 26 (48 h)	5,07	4,24	0,60
NA 27 (72 h)	3,47	3,04	4,11
NA 29 (96 h)	3,90	3,05	2,86

En la tabla se puede observar que el experimento que produce un mayor porcentaje de nanopartículas (4,11%) es el experimento con tiempo de la molturación de 72 horas. Pero si se fija en el diámetro promedio de todos los experimentos, se puede ver claramente un conflicto con nuestro objetivo: el tamaño de los polvos ha aumentado en lugar de ser reducido. Sobre todo en las pruebas de 24 y 48 horas, el tamaño de los polvos pasa de un diámetro de 3 μm a un promedio de 5,65 y 5,07 μm .

La primera deducción es que en el proceso de la molturación, las partículas de hierro se vuelven más dúctiles debido a los impactos y a la hora absorben la energía de la colisión y estas dos causas hacen fusionar las bolas entre ellas. Pero si pensamos siguiendo esta lógica, se produce una discrepancia en el experimento de 72h. En este experimento, aún que también le ha aumentado el tamaño promedio, pero el porcentaje es inferior a los experimentos de 24h y 48h.

Para resolver esta duda, se realizaron estudio por SEM para ver la forma de las partículas.

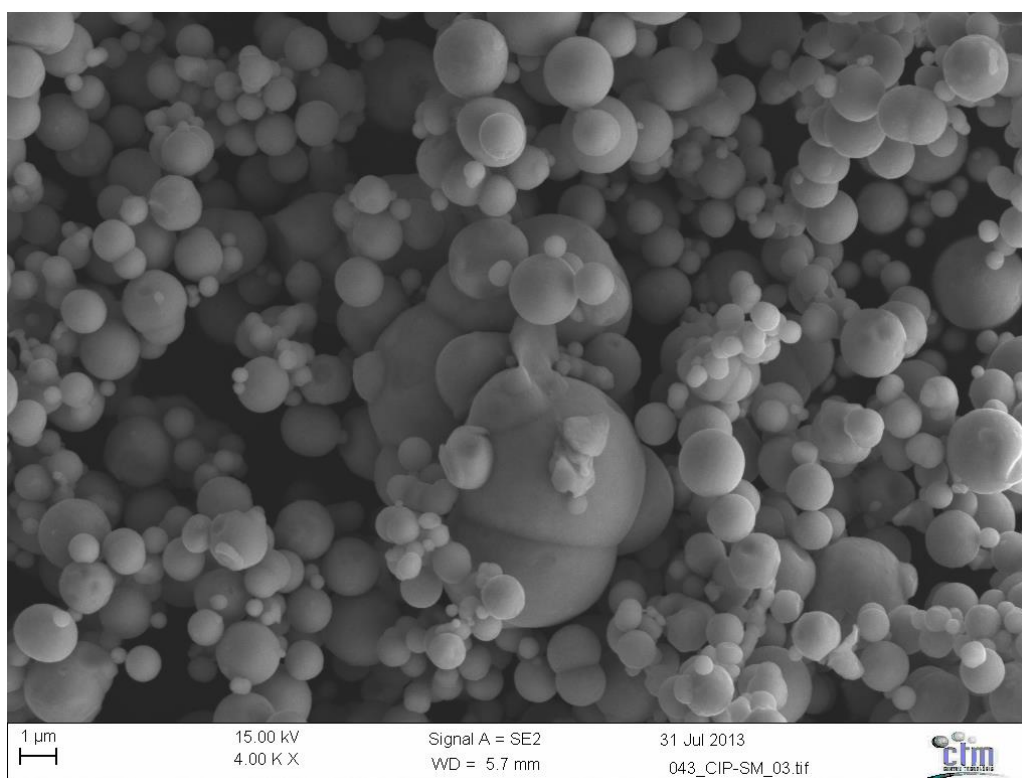


Figura 11: Imagen SEM de polvo inicial

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

Con las fotografías obtenidas se puede ver claramente que el polvo inicial tiene una forma esférica con un tamaño homogéneo, mientras que las partículas del polvo después de la molturación están aplastadas por las bolas y se convierten en unos “flakes” delgados. Pasan de esféricas a ser unas placas irregulares. El espesor de esas placas está aproximadamente entre 50 y 100 nanómetros.

Después se comparó los “flakes” de diferentes tiempos de molienda para ver qué diferencia tienen y por qué algunos “flakes” dan más porcentajes de nanopartículas.

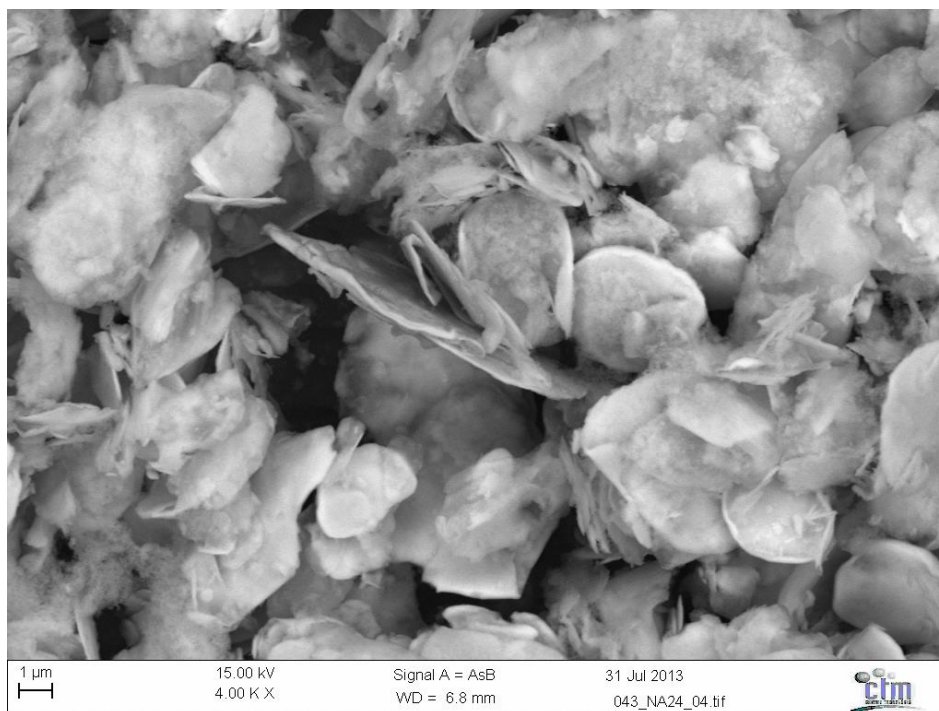


Figura 12 : Imagen SEM de NA 24

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

La figura anterior muestra que el ensayo con menor tiempo de mollienda (24h) produce placas de estructuras uniformes, mientras que los ensayos de mayor tiempo muestran que las placas han sido fuertemente distorsionadas por los impactos y tienden a enredarse entre sí.

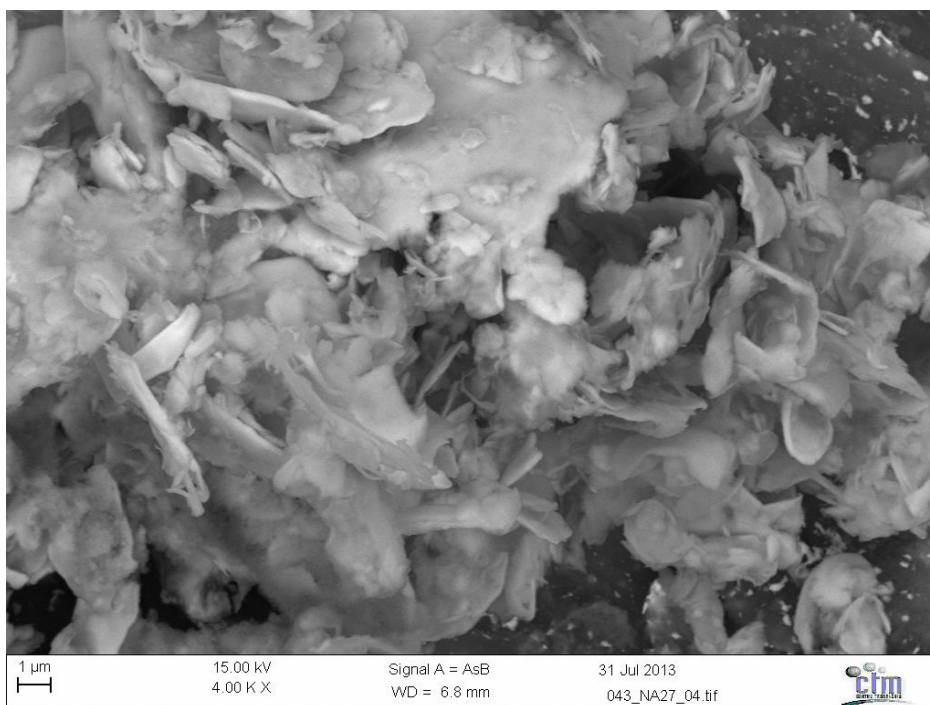


Figura 13 : Imagen SEM de NA 27

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

El mecanismo que ha causado todo esto se puede resumir así: cuando se muele polvo de hierro durante 24 horas, se fabrican placas de hierro de forma regular pero con diámetros grandes, a medida que aumenta el tiempo de molturación, estas placas se han ido destruyendo parcialmente y dejan una pequeña cantidad de partículas pequeñas.

La conclusión que se ha sacado es:

1. Con tiempo de molturación de 24 horas es suficiente para que las bolas aplasten el polvo de hierro y lo convierta en placas.
2. Las placas de 24 horas son uniformes y las de 72 horas son irregulares. Por lo tanto, con un mayor tiempo de la molturación no se consigue una rotura completa de las partículas aplanadas y no se tiene una geometría adecuada.
3. La limitación de la velocidad de la máquina impide a romper los “flakes”.

La solución que adoptó el grupo de investigación fue añadir aditivos para chocar contra los “flakes” y fracturarlos. Se escogió alúmina por que por una parte el precio es asequible y por otra la alúmina tiene un carácter de baja conductividad térmica y una alta expansión térmica, eso le confiere una buena resistencia al choque térmico, además como es un cerámico es mucho más resistente que el hierro. Otro punto importante es que la alúmina no produce reacciones con el producto. Gracias a estas ventajas, se consiguió triturar los “flakes”.

1.3.2 Experimentos con la adición de alúmina

En la segunda ronda de experimentos, se decidió a cambiar el método anterior, creando un proceso en dos etapas. En el primer paso, se decidió moler el polvo de hierro durante 24 horas para convertir las partículas en nanoplacas y luego, en el segundo paso, se añadieron en los viales que contienen las nanoplacas diferentes cantidades de la alúmina. Este segundo paso supuso 24 horas más de molienda. Después se observó como afectaba el resultado las alúminas agregadas.

La primera parte de ensayo se realizó bajo las siguientes condiciones:

- Cada recipiente de molienda contenía 100 ml de MEG, 250 g de bolas de acero S660 y 1,5 g de polvo de hierro de $\varnothing 3\mu\text{m}$.
- Velocidad de rotación: 400rpm constante.

La segunda parte de ensayo se realizó bajo las siguientes condiciones:

- Experimento NA 51 y NA 52: nanoplacas + 0,8925g alúmina
- Experimento NA 53: nanoplacas + 1,7850g alúmina
- Experimento NA 54: nanoplacas + 2,6675g alúmina
- Experimento NA 56: nanoplacas + 5,3550g alúmina
- Experimento NA 57: nanoplacas + 10,710g alúmina

- Experimento NA 58: nanoplacas + 16,065 alúmina

Los resultados obtenidos por difracción láser son:

Tabla 3: Resultados de varios experimentos con adición de Alúmina

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 51	1,70	1,46	23,80
NA 52	1,65	1,42	24,57
NA 53	1,62	1,46	20,63
NA 54	1,52	1,32	30,30
NA 56	1,12	1,07	41,30
NA 57	1,48	1,40	21,90

La tendencia parece bastante clara: el porcentaje de nanopartículas crece a medida que aumenta la cantidad de alúmina hasta que se llega al punto óptimo (5,3550 gramos), entonces el porcentaje empieza a caer. Los resultados muestran que la prueba NA 56, que contenía 5,3350 g de la alúmina, fue la que produjo el tamaño de partícula más pequeño y la cantidad más alta de nanopartículas, un 41,30%.

Respecto a la prueba fallida, que contenía 16.065 g de alúmina, hay que comentar que cuando se abrió el molino planetario para recoger las muestras, una de las válvulas del recipiente de molienda que contenía NA 58 se había abierto al entrar parte de la solución. Una parte sustancial del molino se cubrió con el líquido negro que correspondía con la suspensión que contenía el vial.

Se dedujo que una masa bien más de 10 gramos de polvo de alúmina producen demasiada fricción en el interior del recipiente de molienda, que a su vez genera cantidades impredecibles de calor y un aumento de la presión demasiado elevado para las válvulas de seguridad del vial. En ese punto, el fluido contenido en el vial pulveriza a través de las válvulas.

1.3.3 Combinación de tiempo de molturación y cantidad de alúmina

Después de obtener un resultado más prometedor al añadir alúmina, se consideró interesante averiguar cuál sería el mejor tiempo de la molturación con diferentes cantidades de alúmina.

Se hicieron cuatro pruebas con siguientes parámetros en común:

- Todos ellos contienen 250 g de bolas de acero S660, 1,5 g de polvo de hierro de $\phi 3\mu\text{m}$ y 100 ml de MEG.

- Todos ellos a 400 rpm en el molino planetario.

La prueba consiste en centrifugar en diferentes tiempos las diferentes cantidades de alúmina para encontrar el mejor.

- NA 54, con 2,6775 g de Alúmina y 24 horas de tiempo de la molturación.
- NA 59, con 2,6775 g de Alúmina y 48 horas de tiempo de la molturación.
- NA 56, con 5,3550 g de Alúmina y 24 horas de tiempo de la molturación.
- NA 60, con 5,3550 g de Alúmina y 48 horas de tiempo de la molturación.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 4: Resultados de experimentos con efecto de la combinación del tiempo y Alúmina

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 54	1,52	1,32	30,30
NA 59	2,15	1,64	18,87
NA 56	1,12	1,07	41,30
NA 60	1,87	1,40	26,67

Se ve claramente en todos los casos con el tiempo de molturación de 24 horas producen resultados mucho mejores que de 48 horas. Se pudo entonces concluir que la cantidad óptima de alúmina fue de alrededor de 5,3350 gramos y con 24 horas de molturación sin alúmina seguido por otras 24 horas de molturación con la adición de alúmina.

La adición de alúmina para el proceso de la molturación consigue una gran diferencia en términos de reducción del tamaño de partícula de hierro. Tanto el tamaño promedio y la mediana fueron mejorado respecto a la molturación sin alúmina, lo que llevó a incrementar la cantidad de partículas con un diámetro bajo la micra.

1.3.4 Diámetro de las bolas

Como se describió en el apartado anterior, la cantidad óptima de alúmina para obtener la mayor proporción de las partículas más pequeñas posibles era de aproximadamente 5,3550 gramos y los mejores resultados se consiguieron al moler el polvo de hierro durante 24 horas sin alúmina y otras 24 horas con ella. El siguiente parámetro que necesitaba ser cuantificado en los experimentos fue el efecto del diámetro de la bola de acero.

Cinco tamaños de bolas diferentes se utilizaron para probar cuál de ellos produce las partículas más pequeñas:

- Experimento NA61: Bolas de acero de diámetro 0,4 mm (S110)

- Experimento NA62: Bolas de acero de diámetro 1,05 mm (S330)
- Experimento NA63: Bolas de acero de diámetro 1,7 mm (660)
- Experimento NA64: Bolas de acero de diámetro 5 mm (AISI 1010)
- Experimento NA65: Bolas de acero de diámetro 10 mm (AISI 1010)

Los resultados obtenidos por difracción láser son:

Tabla 5: Resultados de experimentos con distintos bolas de acero

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio \varnothing	Mediana \varnothing	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 61 (Fallido)			
NA 62	1,19	0,98	48,6
NA 65	1,16	1,09	40,5
NA 64	1,01	0,90	53,6
NA 67	1,90	1,25	34,5

Todos los resultados parecen relativamente similares en la tabla, pero los resultados numéricos muestran que tanto el las bolas de acero S330 (ensayo NA 62) y las bolas de acero 5 mm AISI 1010 (ensayo NA 64), ambos mejoraron tanto en tamaño y la cantidad de partículas bajo la micra.

2. OBJETIVOS DEL PRESENTE PROYECTO.

Las nanopartículas son partículas en las cuales sus tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico. Son más grandes que los átomos y moléculas. No obedecen a la química cuántica, ni a las leyes de la física clásica, posean características propias y ya han existido en el planeta por siglos.

La tecnología de nanopartículas es una nueva herramienta para el tratamiento de suelos y aguas contaminados, sin embargo su popularidad ha sido limitada en algunos países (Europa y Estados Unidos) por motivo económico. A pesar de su eficacia en la degradación de una amplia gama de contaminantes ambientales, las aplicaciones de nVZI a gran escala para la remediación del medio ambiente han sido inhibidas por los altos costos asociados con sus tecnologías de producción convencional.

El objetivo del presente proyecto es producir partículas de hierro (nZVI) de escala nanométrica de bajo costo para eliminar esta barrera económica hasta llegar un estado comercial de nanopartículas en nivel mundial. Para conseguir esto, se va a desarrollar un método “nuevo” de fabricación: fabricar nanopartículas de hierro por molienda. Con el objetivo de ser pioneros de esta tecnología.

Para conseguir esto, se va a aprovechar la base construida en la investigación anterior. Más bien dicho, vamos a intentar mejorar los resultados obtenidos, ya que en los experimentos anteriores el porcentaje de material por debajo de la micra está como máximo en el 50%. El propósito es aumentar este porcentaje hasta alrededor de 80%.

Dado que la reactividad de las nanopartículas depende más de la superficie de las partículas que de su tamaño o diámetro equivalente, durante el presente proyecto se intentarán desarrollar todos los pasos para la realización de la determinación de la superficie específica del polvo seco mediante la técnica BET. Este parámetro permitirá comparar las nanopartículas producidas por molienda con las nanopartículas producidas por otros métodos y hacerse una idea de su posible reactividad.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales:

3.1.1 Polvo de hierro.

Polvo de hierro blando de marca BASF con denominación CIP “carbonyl iron poder” calidad SM sin revestimiento con un diámetro de 3 μm . Se aplica principalmente a la metalurgia. Fue donado por la compañía para la realización de este estudio.

Tabla 6: Propiedades del polvo de hierro

Fabricante	Modelo	Fe _{min}	O _{max}	N _{max}	C _{max}
		%	%	%	%
BASF	CIP SM	99,0	0,55	0,1	0,1

3.1.2 Materiales de molienda: Bolas y alúmina.

Para el proyecto se ha contado con cinco tipos de bolas de acero de diferentes composiciones. Tres de ellas (S110, S330 y S660) con un contenido alto de carbono, alrededor de un 1%, y dos de ellas con un contenido bajo de carbono. Todas ellas fueron donadas amablemente por la empresa PometonEspaña. Además, las bolas de referencia S110, S330

Diámetro de la bola: 0,4 mm **Referencia:** S110 shots **Dureza:** 40-51 HRC

Diámetro de la bola: 1,05 mm **Referencia:** S330 shots **Dureza:** 40-51 HRC

Diámetro de la bola: 1,7 mm **Referencia:** S660 shots **Dureza:** 40-51 HRC

Las bolas citadas con referencia tienen la misma composición química.

Tabla 7: Composición química de las bolas de acero S100, S330 y S660

Elemento	P	S	Mn	Si	C
	%	%	%	%	%
	< 0,05	< 0,05	0.60 – 1,20	0.40 – 1,20	0.85 – 1,20

Diámetro de la bola: 5 mm **Material:** Acero AISI 1010

Diámetro de la bola: 10 mm **Material:** Acero AISI 1010

Tabla 8: Composición química de las bolas de acero de diámetro 5mm y 10mm

Elemento	P	S	Mn	Iron, Fe	C
	%	%	%	%	%
	< 0,04	< 0,05	0,30 – 0,60	99,18 – 9,62	0,85 – 0,13

Tenemos tres diferentes tamaños de alúmina: 40nm, 1µm y 5µm.

Tabla 9: Propiedad de Alúmina

Producto	Formula	Peso molecular	Densidad ($\rho_{20^{\circ}\text{C}}$)	Viscosidad dinámica ($\mu_{20^{\circ}\text{C}}$)	Punto de ebullición	Punto de fusión
		$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	cP	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
Alúmina	Al_2O_3	101,96	3,95	16,2	2.977	2.072

3.1.3 Agente de control: Monoetilenglicol (MEG)

Tabla 10: Propiedad de Monoetilenglicol

Formula	Peso molecular	Densidad ($\rho_{20^{\circ}\text{C}}$)	Viscosidad dinámica ($\mu_{20^{\circ}\text{C}}$)	Punto de ebullición	Punto de inflamación	Solubilidad en agua
	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	cP	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	
$\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	62,07	1,113	16,2	197,3	111	miscible

3.2 Descripción de aparatos.

3.2.1 Molino planetario.

El nuestro molino es de la marca **FRITSCH** y del modelo **PULVERISETTE 5**.

Para lograr triturar materiales en un molino planetario, el vial de la molienda gira alrededor de su propio eje en un disco principal mientras que las bolas y el polvo que contiene el recipiente gira rápidamente en la dirección opuesta. A una cierta velocidad, con esta configuración, la fuerza centrífuga hace que el polvo y bolas no estén tocando la pared interior del recipiente. Luego las bolas cruzan el recipiente a alta velocidad y son capaces de moler aún más el polvo por el impacto contra la pared opuesta. En muchas ocasiones, se consigue reducir el tamaño del material.



Figura 14: Molino planetario con 4 viales y los sistemas de fijación

Tabla 11: Características del molino planetario Pulverisette-5.

Proceso de molienda	Molienda en gas inerte	Velocidad de rotación	Ratio de transmisión: Vial/Disco planetario	Aceleración centrífuga	Dimensión w x d x h	Peso
		rpm		$g = 9,81 \text{ m/s}^2$	Cm	Kg
Seco/ Húmedo	Sí	50 - 400	$i = 1: -2,19$	22 g	58 x 67 x 57 cm	120

El molino permite colocar hasta cuatro viales. Cada uno de ellos tiene un sistema de fijación (Safe-Lock) propio que le permite estar sujeto a cualquier velocidad de molienda. La composición de los viales se muestra en la Tabla 11. Hay que señalar que con esta composición se evita la contaminación del polvo. Además, tal y como muestra la figura 15, las tapas disponen de válvulas que permiten la entrada y salida de gases y el trabajar en el interior del recipiente con diferentes tipos de atmósfera.



Figura 15: Tapa con válvula

Tabla 12: Características del vial

Producto	Material	Dureza	C	Mn	S	P
		HRB	%	%	%	%
Vial	AISI 1045	84	0,42 – 0,50	0,60 – 0,90	<0,05	<0,04

3.2.2 Tamizadora vibratoria.

La tamizadora disponible en el laboratorio del grupo de investigación en la ETSEIB es de la marca *FRITSCH* y del modelo *ANALYSETTE 3 SPARTAN*. Puede tamizar en seco o húmedo, la acción del tamizado es de dos dimensiones y la amplitud de vibración está entre 0,5 y 3mm.

La costura del tamiz está grabada con láser sin soldadura, eso significa que no habrá pérdida en el tamiz. El material de la tapa de sujeción es poliamida (transparente), está hecha para observar el proceso de tamizado.



Figura 16: Tamizadora vibradora

3.2.3 Material de seguridad.

En este apartado se necesitó utilizar: Guantes de látex, bata blanca, gafas de seguridad y mascarilla de clase FFP3.

3.2.4 Material de medida.

En este apartado se necesitó utilizar: Vaso de precipitado 250ml, pipeta Pasteur 3ml, embudo de vidrio, pipeta 20ml, aspirador de cremallera y matraz aforado 250ml.

3.2.5 Material de limpieza.

En este apartado se necesitó utilizar: Esponja, limpiador ultrasonidos, frasco lavador 1000ml, sistema de aire condicionado, kit de compresor, secador, etanol 96% y etanol absolut.

3.2.6 Herramienta

En este apartado se necesitó utilizar: Balanza granataria, pinza, imán circular, bombona de argón, espátula cuchara, martillo, llave allen 5mm, botella de almacenamiento 500ml con boca de rosca, gradilla para tubo, contador y medidor enchufe, manoreductor, tubo de ensayo de material plástico con tapón, tubo flexible con adaptador de válvula, balanza analítica con capacidad máxima de 120g con resolución de 0,0001g.

3.3 Molienda y extracción de la suspensión

El método de producción utilizado en este proyecto consta de una primera parte de molienda y una posterior, pero no menos delicada, parte de extracción de los tarros de la suspensión de hierro molido en MEG. A continuación se describen los diferentes pasos:

3.3.1 Primera etapa: Molienda con elementos de molienda convencionales:

Como se vio en el capítulo de antecedentes, la molienda con MEG y bolas de acero de tamaño medio generaba partículas aplanadas, alargadas pero con un grosor muy pequeño. El objetivo de la primera etapa es convertir el polvo de hierro esférico en estas partículas planas que denominaremos “flakes”. En la primera etapa la metodología consiste en moler polvo de hierro con bolas de acero sin añadir ningún elemento de molienda más.

Los pasos son los siguientes:

Antes de empezar el ensayo, es obligatorio poner la protección: guantes de látex, la bata blanca, las gafas de seguridad y la máscara.

Luego, se miden 100 ml de Monoetilenglicol en vaso de precipitado, se saca la tapa de vial y se vierte al interior.

Introducción de bolas de molienda: Se coloca el vaso de precipitados en la balanza granataria y se pulsa el botón de tarar. Cuando la pantalla de la balanza muestra 0g, entonces se empiezan a añadir bolas de acero del tamaño deseado hasta la balanza indica 250g. Se colocan las bolas pesadas dentro del vial cuidadosamente, para no tener salpicaduras de Monoetilenglicol.

Introducción del polvo: Después, se abre el vidrio de la balanza analítica, se pone el papel de la revista sobre la bandeja y se tara el papel. A continuación, se saca el polvo de hierro con la ayuda de una espátula y se deja encima del papel hasta que se llega a 1,5g. Se vierte toda la cantidad de polvo dentro del vial y se remueve suavemente con la espátula hasta que se obtiene una solución homogénea.

Una vez hechos los pasos anteriores, se encaja la junta de goma a la ranura del vial y se cierra la tapa con una llave allen, se rosca y se aprieta bien fuerte.

Preparación de atmósfera inerte en el vial: Se lleva el vial al lado de la bombona de argón, se examina que la válvula de la bombona y del manoreductor estén cerradas y conecta el tubo con manoreductor a la bombona. Se abre el cierre y la primera válvula del manoreductor lentamente hasta el aparato indique 100l/min, luego se abre la segunda válvula de gas hasta que indique 0,5 bar. Puncta con pinza una válvula de la tapa del vial, se pone el tubo y se ajusta a otra válvula, cuenta con un reloj 40s, luego extrae la pinza y la válvula a la misma hora. Mediante este procedimiento se evita la entrada de aire atmosférico. Finalmente, se pone los tapones a la válvula.



Figura 17: Manoreductor con cabal y presión requerida

Colocación del vial en el molino: Se lleva el vial preparado y se ajusta en su posición en la base giratoria del molino. Se coloca el sistema de sujeción y se cierra con el “brazo”. Hay que fijar adecuadamente los viales en su lugar, por que los viales serán sometidos a una tremenda fuerza durante la molturación y pueden impactar a todos los objetos que encuentran en su camino. Como paso final, se baja la tapa del molino planetario.

Configuración del equipo: Se pone el contador eléctrico al enchufe para determinar posibles interrupciones de suministro. Como se pretende moler durante 24 horas, se configura la máquina en *milling time* 30 minutos y en *rest* también 30min, para 47 vueltas con velocidad de rotación: 400 rpm. Eso quiere decir que la máquina giraría 48 vueltas (una vuelta es igual a 30min, el tiempo total es 48 horas) a una velocidad constante de 400 rpm y en cada intervalo de trabajo (30min) haría un descanso de 30 minutos. Esto se realiza así para evitar el sobrecalentamiento debido a la fricción interna. Finalmente, se aprieta el botón *on* y se escucha en el tiempo de aceleración de 0 a 400 rpm a ver si se produce o no un ruido extraño.

3.3.2 Molienda con Alúmina.

En esta segunda etapa, el objetivo es romper los “flakes” con la adición de alúmina. Los fragmentos de estos flakes tendrán en la mayoría de los casos diámetros equivalentes inferiores a 1 μm .

Extracción de los viales del molino: En primer lugar se debe verificar si se ha producido un corte de electricidad durante la primera etapa mirando al LED del contador. Si la luz es de color verde esto significa que todo está correcto. El paso siguiente es liberar la presión acumulada. Este procedimiento requiere mucha atención, porque los gases en el interior se pueden encontrar a una gran presión. Se abre la tapa del molino, pone un papel higiénico encima de la válvula de la tapa, se ejerce presión sobre la válvula y se aguanta unos segundos con la pinza para liberar los gases. Se desbloquea el sistema de sujeción y se extraen los viales del molino.

Introducción de la alúmina: Se pesa la cantidad de alúmina deseada. Se abre el vial y se vierte toda la alúmina al vial y se agita con una espátula. Se cierra bien la tapa del vial y se pone argón repitiendo el mismo método descrito en el apartado anterior. Se fijan bien los viales en la máquina aprovechando la configuración actual y se pone el molino en funcionamiento.

3.3.3 Extracción de la suspensión y separación de la alúmina.

La última etapa consiste en la extracción de las muestras líquidas y la separación de nanopartículas y alúmina para su posterior análisis. Se debe llevar la protección adecuada. Se procede a realizar los mismos pasos de extracción del vial del molino como se describió en el apartado anterior.

Separación de las bolas de molienda: La tamizadora ha sido previamente preparada con los tamices adecuados para poder separar las bolas de molienda. Se abre el vial y se vierte la suspensión al tamiz. A continuación, se toman pequeñas cantidades de MEG con la pipeta y se van limpiando los viales recogiendo las partes de la suspensión con mayor contenido de sólidos que han quedado en el vial. Se conecta la tamizadora y sobre las partículas que han quedado pegadas a las bolas de molienda se realiza la misma limpieza con MEG. La suspensión tamizada que queda en el recipiente inferior se vierte, con la ayuda de un embudo, en una botella de capacidad de 250 ml. Si la cantidad de suspensión estuviera por debajo de la marca de 250 ml, se añade MEG hasta llegar a la marca.

Separación de la alúmina: En este caso se reporta el método utilizado para conseguir pequeñas muestras de la suspensión sin alúmina para caracterización, no un método general para eliminar la alúmina de toda la suspensión. Para ello, después de agitar con fuerza la botella de

250 ml para homogeneizar, se extrae con un pipeta 1 ml de la suspensión madre o “crudo”. Este crudo se introduce en un tubo de ensayo con 9 ml de etanol 100%. Se agita la mezcla fuertemente hasta que se consigue un color negro. Se acerca el imán lentamente a la parte inferior. Cuando se observa la presencia de hierro en la parte inferior del tubo, el líquido sobrenadante se extrae con la ayuda de una pipeta.

La dilución se repite tres veces más y se obtiene finalmente una cantidad de alúmina en la solución 1/10000 menor que en la suspensión inicial. El proceso se realiza tres veces debido a que al ser tan pequeño el tamaño de las partículas, es fácil atrapar partículas de alúmina entre el hierro.



Figura 18: Suspensión de hierro sin alúmina

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

3.4 Caracterización de la suspensión.

3.4.1 Análisis de tamaño de partícula mediante técnica de difracción láser.

Descripción de la técnica:

La difracción láser es una técnica de análisis de la distribución granulométrica de una muestra de partículas en un medio líquido.

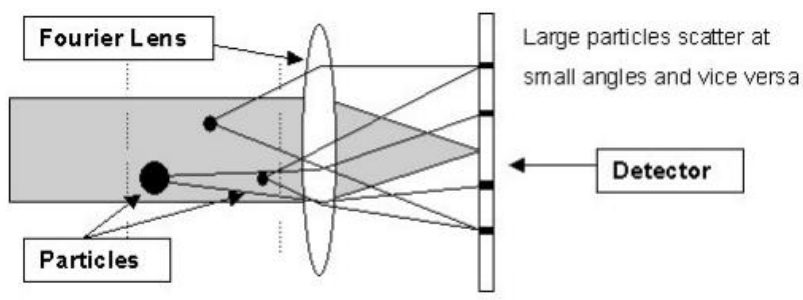


Figura 19: Vista esquemática de un analizador de difracción láser

Fuente: TFG EUETIB Jordi Pereyra [7]

Una muestra desagregada limpia se dispersa en un fluido portador. Los granos producen la difracción de un rayo láser dirigido a través del fluido. Al hacer pasar un rayo láser monocromático expandido a través de una muestra pulverizada la luz se difracta y se produce una figura de difracción de simetría radial en el plano focal de la lente. El ángulo de dispersión es inversamente proporcional al tamaño de las partículas, en tanto que la intensidad de la dispersión es proporcional al número de partículas. Cuando las partículas tienen tamaños diferentes, la figura de difracción obtenida se basa en una superposición de imágenes. A partir de esta figura de difracción se obtiene la distribución granulométrica de la muestra mediante una serie de tratamientos y aproximaciones matemáticas.

El analizador de partículas que usamos es de la marca Beckman Coulter y del modelo LS 13 320.

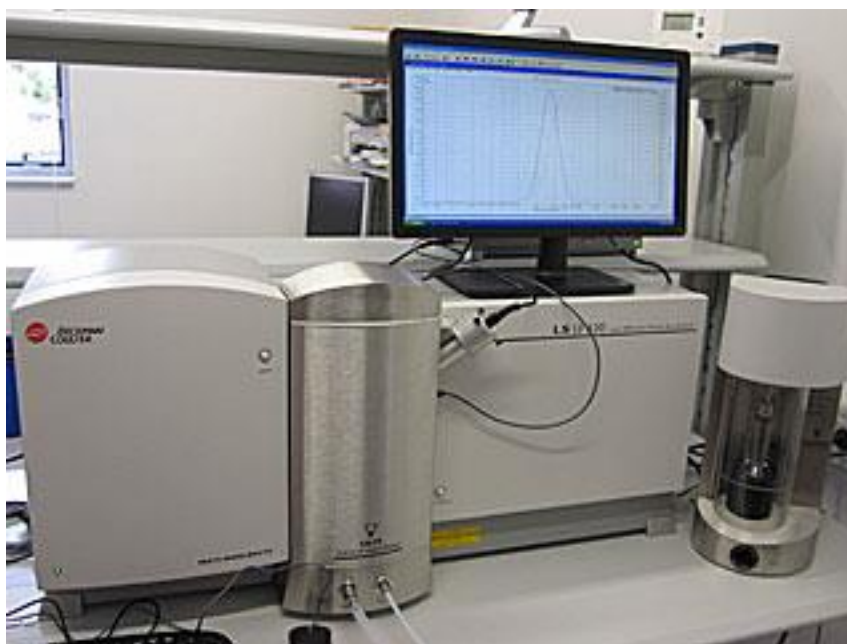


Figura 20: Analizador de partículas conectado con el ordenador de cálculo

Fuente: EXPLICAT-PHARMA

El procedimiento para llevar a cabo el análisis de *laser diffraction* se realiza de la siguiente manera:

Antes de analizar, el tubo de ensayo con la suspensión se coloca dentro del baño de ultrasonidos a vibrar 5 min. El objetivo es desaglomerar las nanopartículas y separar las que estuvieran enganchadas a la pared. Una vez finalizado, se saca del aparato y se agita fuertemente el tubo hasta que homogeneice. Se pipetea entonces una gota de la muestra y se añade en el alimentador de la máquina.

Hay que controlar la pantalla de la computadora a la que está conectado el analizador ya que muestra el valor llamado “PIDS”, que significa Polarisation Intensity Differential Scattering. Cuando se añade la gota este número se va aumentar. Para garantizar un correcto análisis de muestra, el rango del PIDS debe estar entre 40% y 50%. Si supera a este valor, se debe limpiar

la máquina y comenzar de nuevo. Una vez se tiene el valor correcto del PIDS, se deben añadir gotas hasta que llegue al rango previsto por el software de la máquina.

3.4.2 Análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron microscopy, SEM, en inglés) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. El funcionamiento del SEM se produce al hacer incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV, sobre una área de la muestra opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de forma que realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

La interacción del haz incidente y la muestra produce dos tipos de radiaciones: Los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.



Figura 21: microscopía electrónica de barrido

Fuente: BIOIMAGING CENTER

El equipo utilizado fue un SEM Zeiss modelo sigma, situado en la fundació Centre Tecnològic de Manresa CTM.

Preparación de la muestra para observación:

Primero, separa la alúmina y el hierro de la muestra como explicado anteriormente. Un vez lo tiene, con ayuda de una fresadora mecánica una circunferencia de poca profundidad en la cara plana de un disco de aluminio. A continuación, gotea una o dos gotas de la suspensión en la concavidad de la “pastilla”. Pone la pastilla dentro de un horno y escálfalo hasta que evapore etanol en completo.

3.4.3 Determinación de la superficie específica mediante método BET.

Se denomina superficie específica al área de la superficie por unidad de masa (m^2/g). Constituye la suma del área de la superficie de todas las partículas que forman un gramo de material.

La superficie específica de un polvo depende de dos factores:

- **Morfología de las partículas:** la superficie aumenta cuando más se aleja la morfología de la equidimensionalidad: es mínima en la esfera y máxima en morfologías fibrosas y laminares.
- **Tamaño de las partículas:** La superficie específica aumenta al disminuir el tamaño de partícula.

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas adsorbido necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas con una monocapa completa de gas. Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción utilizando cualquier gas.

El fundamento físico de la técnica es la adsorción de gases sobre sólidos. La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. El resultado es la formación de una película gaseosa o líquida en la superficie del cuerpo sólido o líquido.

Descripción del proceso de adsorción de gas: Antes de comenzar el proceso de adsorción, se deben eliminar las impurezas (aceite y agua) de la superficie de la muestra. El método más común es la degasificación. Este método consiste en calentar la muestra bajo vacío o bajo flujo de un gas inerte.

Una vez que la muestra está limpia, mediante un baño de circulación externo se la pone a temperatura constante. Entonces, se introduce gas a la muestra en pequeñas dosis y lo que ocurre es que las moléculas de gas se adhieren a la superficie del sólido (adsorbente). Estas moléculas forman una capa fina mono-molecular (monocapa) que cubre a toda la superficie del sólido. La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller puede predecir la cantidad de moléculas adsorbidas que forman esta monocapa.

A medida que las moléculas de gas siguen adsorbiéndose en el sólido, usualmente (cuando se complete la monocapa) las moléculas comienzan a formar multicapas ya que empiezan a depositarse una encima de la otra. Al mismo tiempo, condensación capilar comienza a desarrollarse dentro de los poros.

A medida de que las presiones de adsorción se acercan al punto de saturación, los poros se llenan completamente de material adsorbido.

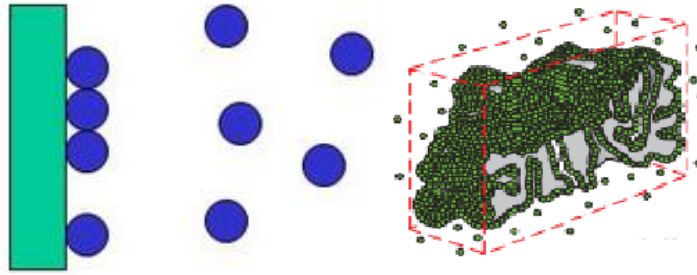


Figura 22: Formación de monocapa de moléculas adsorbidas

Fuente: Quantachrome

Sabiendo la densidad de material adsorbido, uno puede calcular el volumen que ocupa y por tanto, el volumen total de los poros en la muestra. Si se comienza a remover ciertas cantidades de gas de la muestra en pasos, se genera la isoterma de desorción.



Figura 23: Analizador de área superficial y de tamaño de poros

Fuente: Quantachrome

El equipo utilizado fue un ASAP 2020, del departamento de ciencia de materiales de la universitat Politècnica de Catalunya (UPC) situado en la ETSEIB.

Procedimiento del ensayo:

Secado de las partículas de la suspensión: Para poder determinar la superficie específica, se debe convertir la suspensión del hierro en polvo seco. El transporte y manejo del polvo seco se debe realizar con mucho cuidado. El polvo hierro con tamaño de partícula por debajo de $1\ \mu\text{m}$ es pirofórico y con la fricción con el aire atmosférico se puede incinerar.



Figura 24: Nanopartículas de hierro incineradas por fricción

Para secar el polvo, lo primero que debe hacer es trasladar la botella del crudo al dentro de la cámara de nitrógeno. Luego, verter toda la cantidad de suspensión contenida dentro de la botella (250 ml) y 750 ml de etanol absoluto dentro de un recipiente. Se deben agitar fuertemente con la ayuda de una espátula hasta que se mezclan entre ellos. Cuando se mezclan, el líquido se vuelve inmediatamente turbio. A continuación, acerca el imán al recipiente y se mueve lentamente de un lado a otro para atraer las partículas de hierro a la pared del recipiente. Finalmente, se extrae todo el líquido que hay en el recipiente. Sobre el polvo de hierro que ha quedado, se vuelve a echar 450 ml de etanol al recipiente.

En el paso siguiente se aleja lentamente el imán de la pared dejando el hierro dentro del etanol, después se vuelve a agitar hasta que se vuelve turbio, y entonces se vuelve a extraer una vez más el líquido como en el paso anterior.

Repite el paso de añadir y extraer etanol dos veces más. Durante la separación de alúmina, se puede observar que después de la extracción, la combinación del hierro y etanol se vuelve cada vez más limpio. En la última extracción, el color del líquido que casi no contiene hierro se vuelve casi transparente.

Finalmente, dejar el hierro unas horas dentro del recipiente para evaporar la humedad. También se puede encender un radiador al lado del recipiente para acelerar el proceso de evaporación.

Para el ensayo propiamente dicho, las muestras secas deben primero desgasificarse: En nuestros ensayos se realizaron diversas pruebas utilizando las mínimas temperaturas posibles, pero hasta no alcanzar los $110\ ^\circ\text{C}$ los tiempos de sacado eran muy largos.

La adsorción de nitrógeno puro por la muestra de hierro se realizó en una muestra tubo en condiciones prescritas, seguido de desorción de nitrógeno. Las cantidades de nitrógeno adsorbido y desorbido por las partículas de hierro se miden y se utilizan para calcular el área superficial total y el área superficial específica de masa-normalizado.

4. RESULTADOS

4.1 Experimento inicial: repetición de una molienda sin alúmina.

Para familiarizarse con todos los procedimientos, y también con el objetivo de comprobar al repetibilidad de las moliendas, se repitió una molienda realizada (molienda NA 26) en el proyecto anterior [7] donde no se utilizó alúmina. Este primer experimento se nombró **NA 68**.

- 100ml de MEG y 250g de bolas de acero S660 (diámetro 1,7mm)
- 1,5g de polvo de hierro con diámetro medio de $3\mu\text{m}$
- Velocidad de rotación: 400rpm constante
- Tiempo de molturación 24h

La ventaja de volver hacer el mismo ensayo es la posibilidad de comprobar el procedimiento entero con el resultado correcto y además en caso erróneos encontrar fácilmente el paso equivocado. Los resultados de las dos moliendas se muestran en la Tabla 13 y la figura 25.

Tabla 13: Resultados de los experimentos **NA 26** y **NA 68**. Molienda de hierro puro en MEG sin Alúmina.

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 26	5,07	4,24	0,60
NA 68	2,20	2,01	6,48

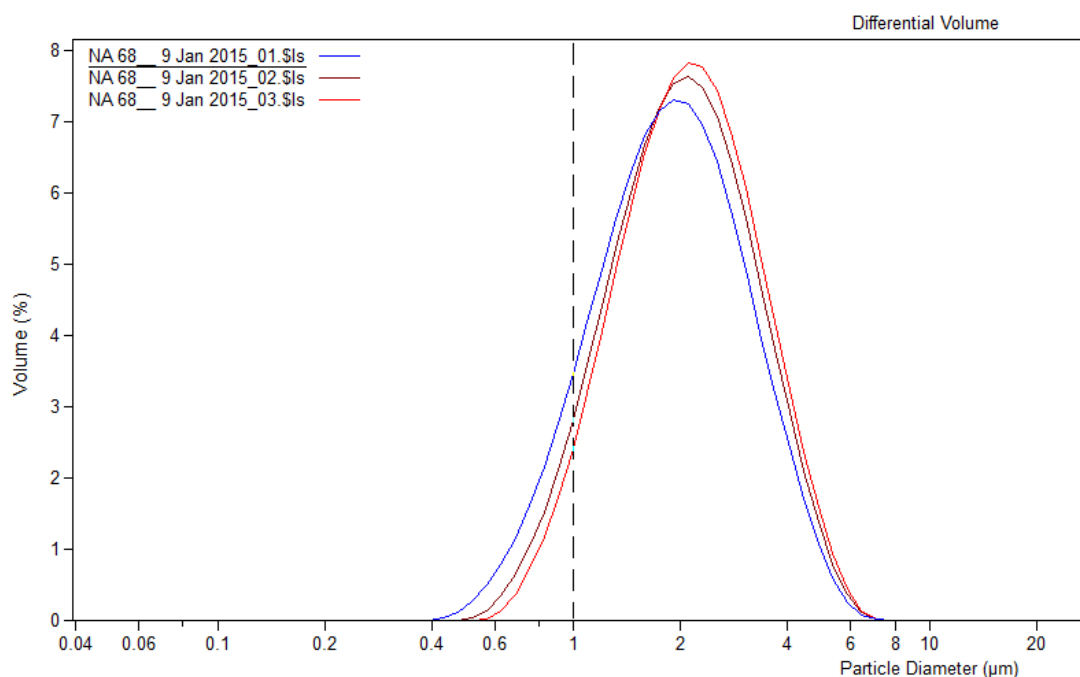


Figura 25: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 68.

El tamaño final del polvo en esta nueva molienda es mucho más pequeño que en el caso de la realizada en el anterior proyecto. Al realizar una inspección de la morfología por SEM (figura 26) se puede observar como las partículas obtenidas en la nueva molienda son mucho más pequeñas. Da la impresión de conseguirse en ocasiones una rotura incompleta de las partículas aplanadas.

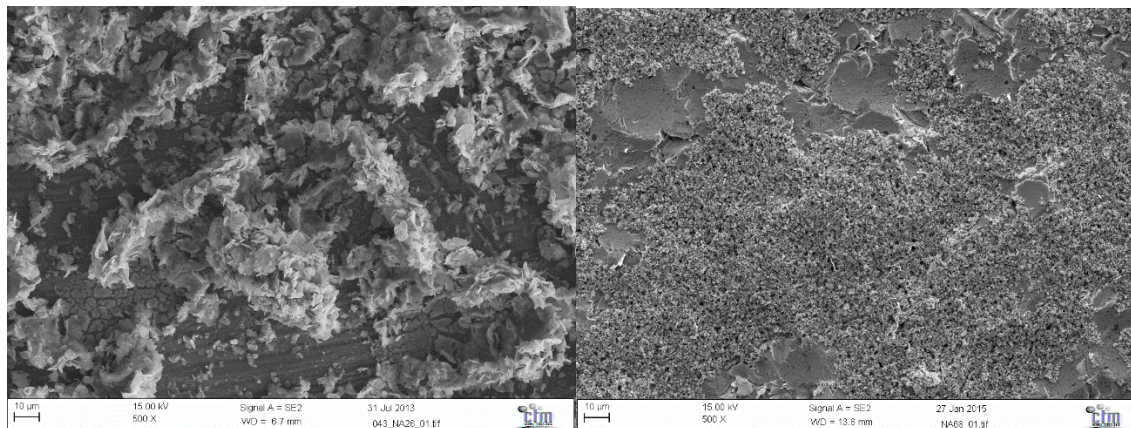


Figura 26: Imágenes del SEM **NA 26**(izquierda) y **NA 68**(derecha)

Este experimento arroja dudas sobre la repetibilidad del ensayo, ya que los dos experimentos se realizaron con las mismas condiciones. Por lo tanto, para tener una cierta seguridad de la fiabilidad de los resultados, parece necesario realizar distintos experimentos y ver si estos se van confirmando.

4.2 Efecto del tamaño de las bolas de molienda.

A pesar de la mejoría experimentada en las muestras sin alúmina, se consideró que su eficacia en la fabricación de nanopartículas quedaba muy por debajo que las moliendas en las que se utilizó alúmina. Se decidió entonces seguir investigando el efecto del tamaño de las bolas de molienda, ya que en el anterior proyecto, la molienda con bolas S110 de tamaño medio de 0,4 mm, se había perdido por la salida de la suspensión por las válvulas.

El siguiente experimento se nombró **NA 69** y se realizó con las mismas condiciones del experimento **NA 61**.

- La prueba contiene 250 g de bolas de acero S110, 1,5 g de polvo de hierro de $\varnothing 3\mu\text{m}$, alúmina de $5\mu\text{m}$ y 100 ml de MEG.

- Se muele durante 24h el hierro sin alúmina a una velocidad de 400 rpm y luego se añade la alúmina y se muele durante 24h más.

Los resultados obtenidos mediante microscopia SEM y tamaño de partícula por difracción láser se exponen en las figuras 27 y 28 y en la tabla 14.

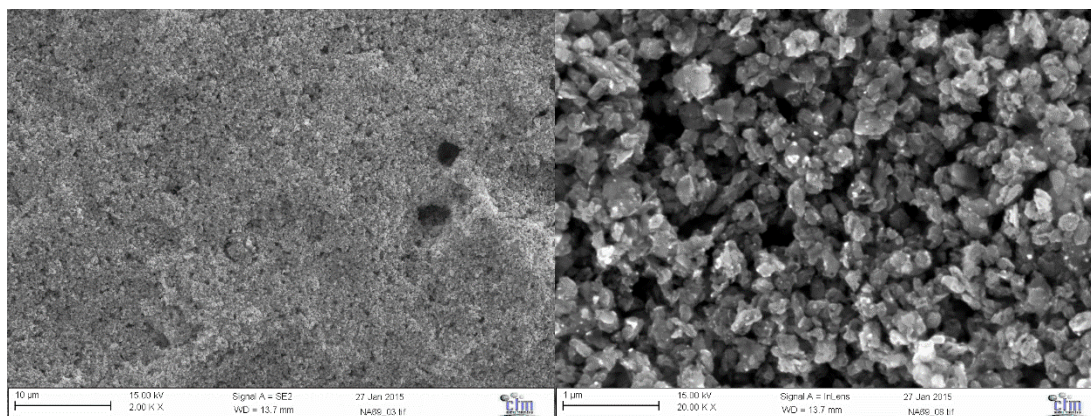


Figura 27: Imágenes del SEM NA 69 a 2000 y 20000 aumentos

Tabla 14: Tamaños de partícula del experimento NA 69 con bolas de molienda S110.

Producto	Tamaño Promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 69	2,26	2,10	23,30

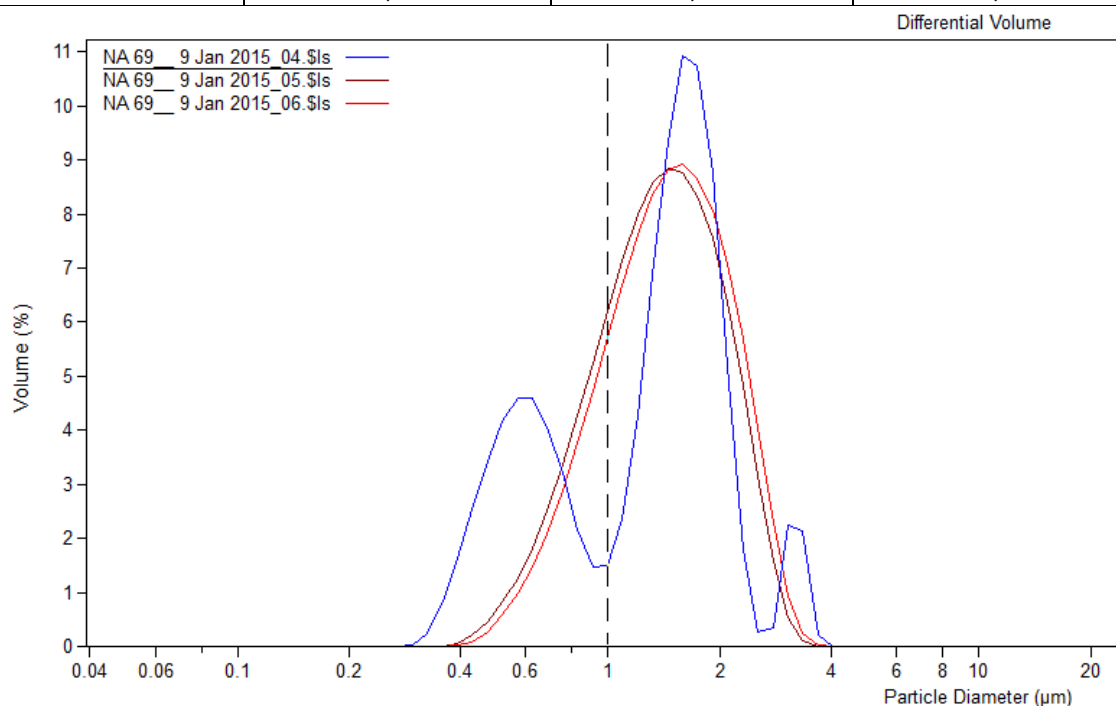


Figura 28: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 69.

El aspecto del polvo molido es bueno, ya que no queda rastro de lo s"flakes" o partículas aplanadas encontradas en los experimentos sin alúmina. Las partículas tienen un morfología bastante esférica y el tamaño parece bastante homogéneo. Sin embargo, la reducción es menor que la encontrada para otras bolas de molienda de tamaños mucho mayores.

Puesto que el resultado no era todo lo bueno que cabía esperar, se fueron cambiando diferentes partes de la metodología y de los procedimientos de molienda esperando encontrar una línea de actuación que permitiera encontrar mejores resultados.

4.3 Búsqueda de optimización de las moliendas.

4.3.1 Experimentos sin polvo inicial.

En primer lugar, se pensó que podía haber un efecto de desgaste del material de molienda más importante que la propia molienda del polvo en sí. Para comprobar esto, se trabajó en unas condiciones que habían permitido obtener en volumen unos porcentajes de partículas por debajo de 1 μm entre el 40 y el 50%.

Estos experimentos se nombraron **NA 70** y **NA 71** y se intentó conseguir nanopartículas por el desgaste de las bolas de acero, es decir, moler las bolas sin añadir el polvo inicial

Las condiciones en común de los experimentos son:

- 250 g de bolas de acero, 5,3550g de alúmina de 5 μm y 100 ml de MEG.
- Se muele 48h seguidas a una velocidad de 400 rpm sin parar.

La única diferencia entre los dos es:

NA 70 usa bolas(S660) de diámetro 1,7mm y **NA 71** usa bolas de diámetro 5mm.

Las figuras 29 y 30 permiten observar el aspecto de las partículas de desgaste de los recipientes y de las bolas de molienda, y la tabla 15 el tamaño de las partículas conseguidas. Hay que señalar en primer lugar que la cantidad de polvo extraído era pequeña, lo que hizo sospechar que en las moliendas anteriores el polvo analizado provenía del polvo inicial introducido. Los tamaños de partícula son relativamente pequeños, pero no llegan a los valores obtenidos al utilizar el polvo inicial descrito en el apartado de procedimiento experimental.

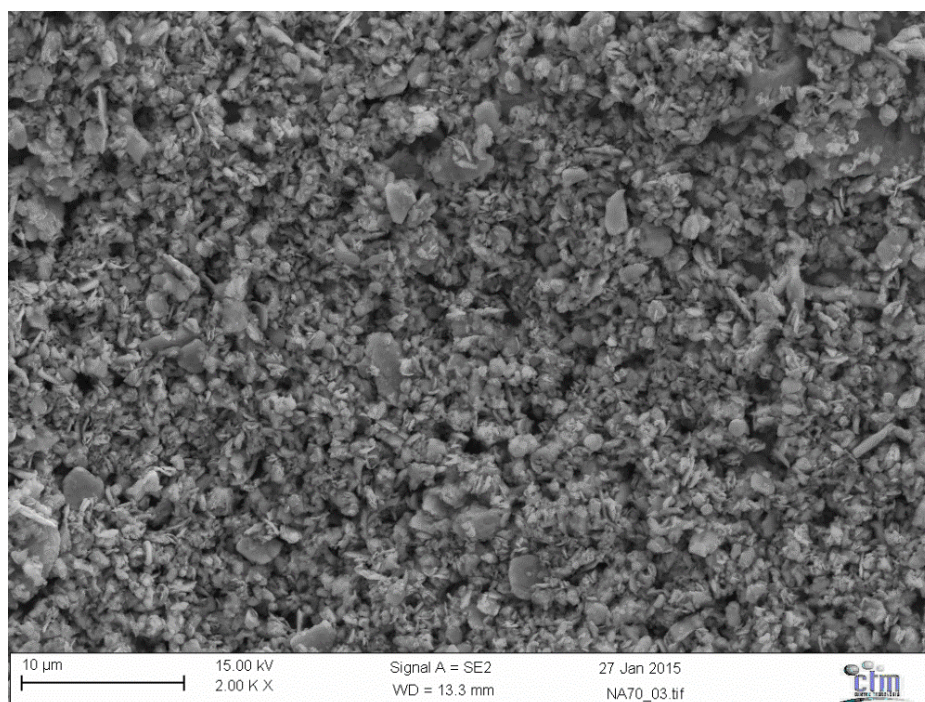


Figura 29: Imágenes del SEM **NA 70** con 2000 aumentos.

Por otro lado, hay que señalar que el polvo tiene un aspecto heterogéneo, y obviamente no se observa la presencia de “flakes”, que vienen ligados a la deformación inicial de las partículas de polvo.

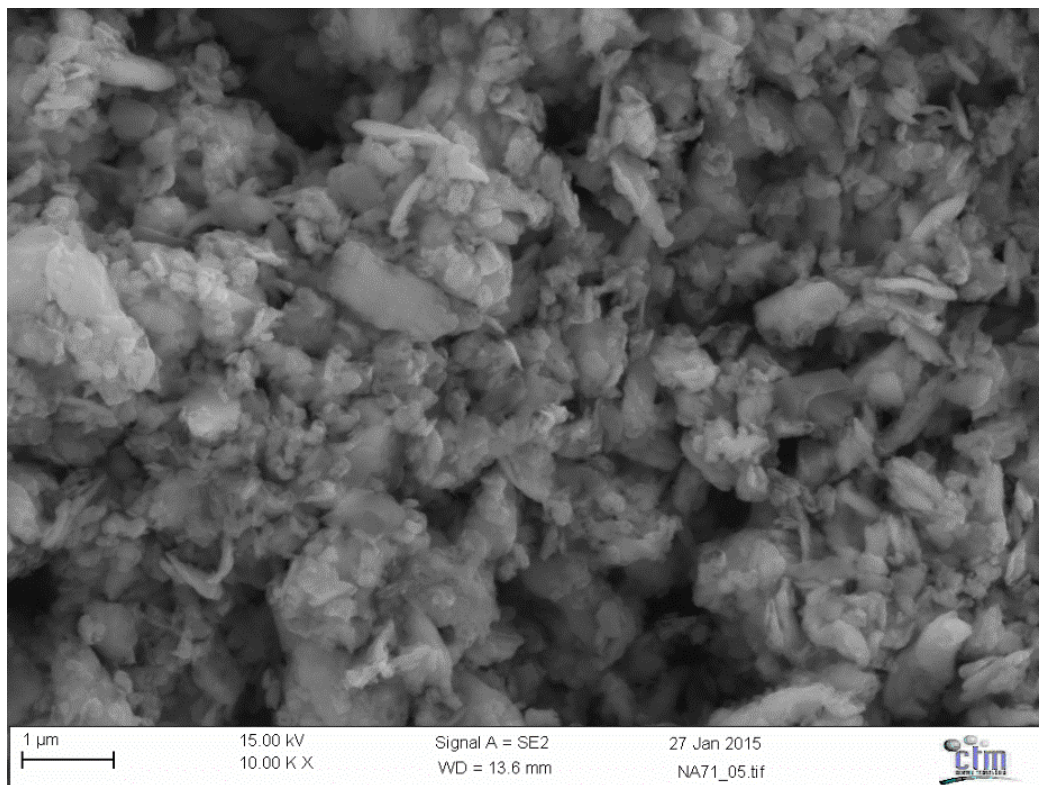


Figura 30: Imágenes del SEM NA 71 con 10000 aumentos

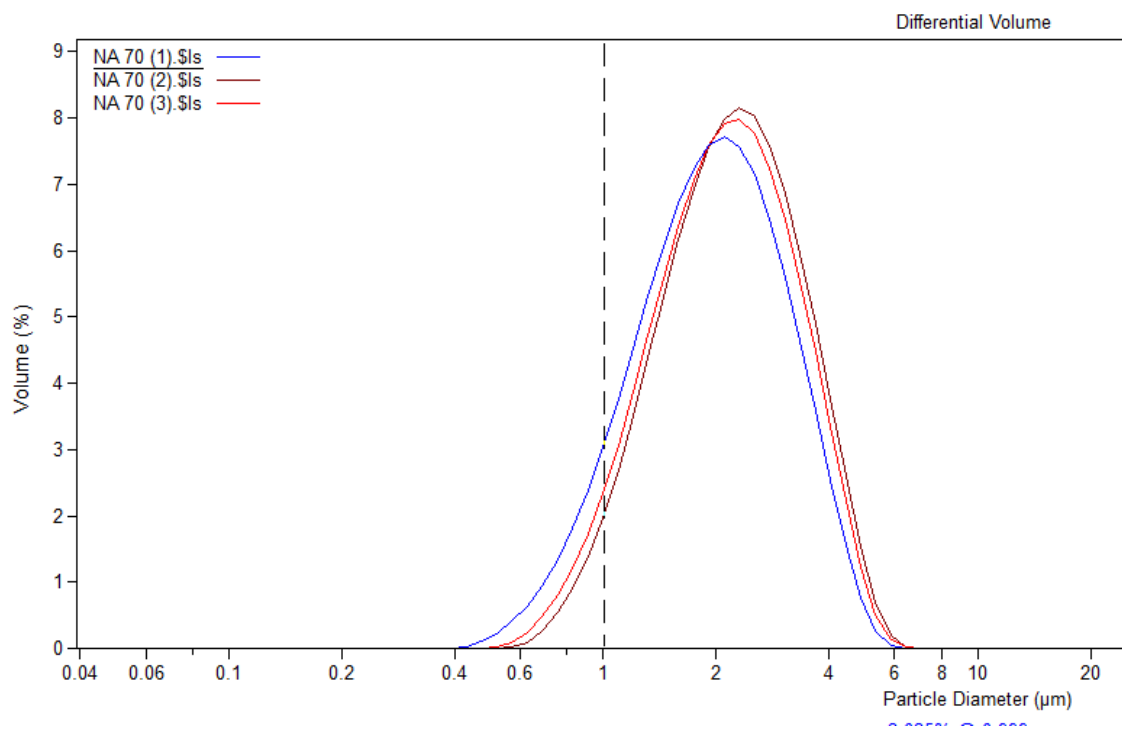


Figura 31: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 70.

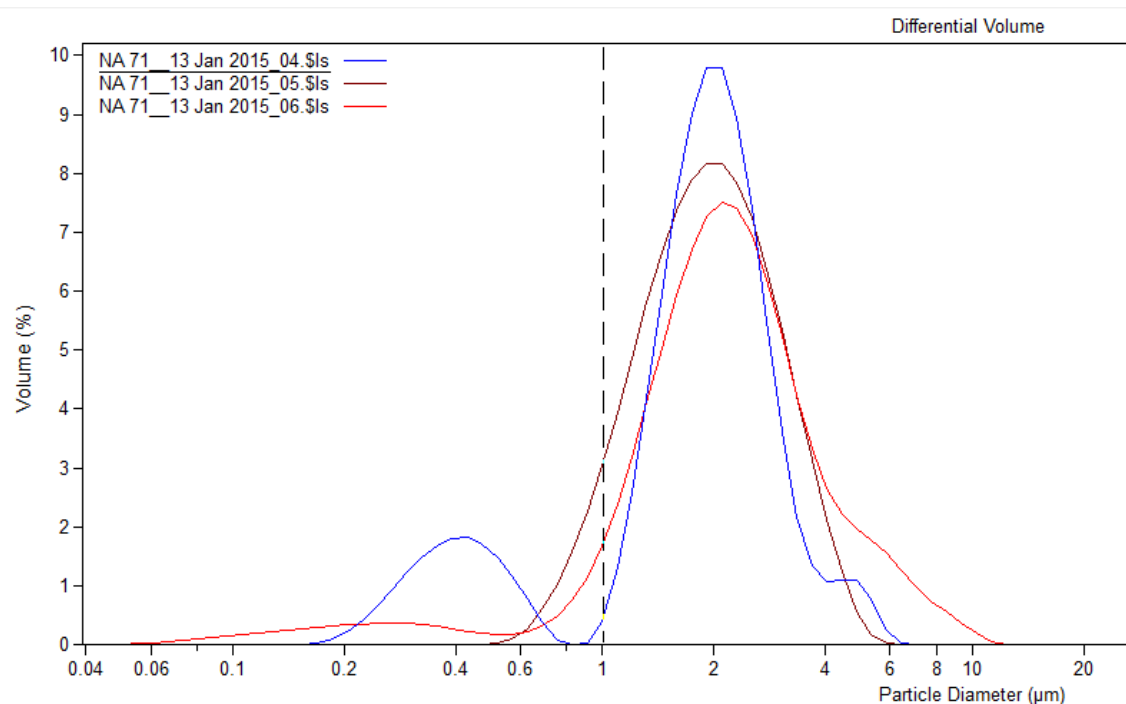


Figura 32: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 71.

Tabla 15: Resultado del experimento **NA 70** y **NA 71**

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 70 (bola S660)	2,26	2,10	5,23
NA 71 (bola 5 mm)	2,17	1,99	10,14

El experimento **NA 71** ha tenido el mejor resultado de los experimentos con una sola etapa, es la primera vez que con esa condición el porcentaje bajo la micra ha superado al 10%. Debido a los problemas de repetitividad detectados en la primera molienda realizada sin alúmina, Se decidió entonces realizar nuevamente un experimento sin polvo inicial y paralelamente el mismo experimento añadiendo al cantidad habitual de polvo de hierro.

Los ensayos se nombraron **NA 72** y **NA 73**. Las condiciones de ensayo fueron las siguientes:

- 250 g de bolas de acero de diámetro 5mm, 5,3550g de alúmina de 5 μm y 100 ml de MEG.

- Hay una primera fase de molienda sin alúmina a una velocidad de 400 rpm durante 24 horas. Después, se añade la alúmina y se sigue moliendo durante 24 horas más.

Solo el vial de NA 73 contiene 1,5g de polvo.

Los tamaños de partícula para ambas moliendas se pueden observar en la tabla 16, mientras que el aspecto de las partículas molidas se puede observar en las figuras 35,36 y 27.

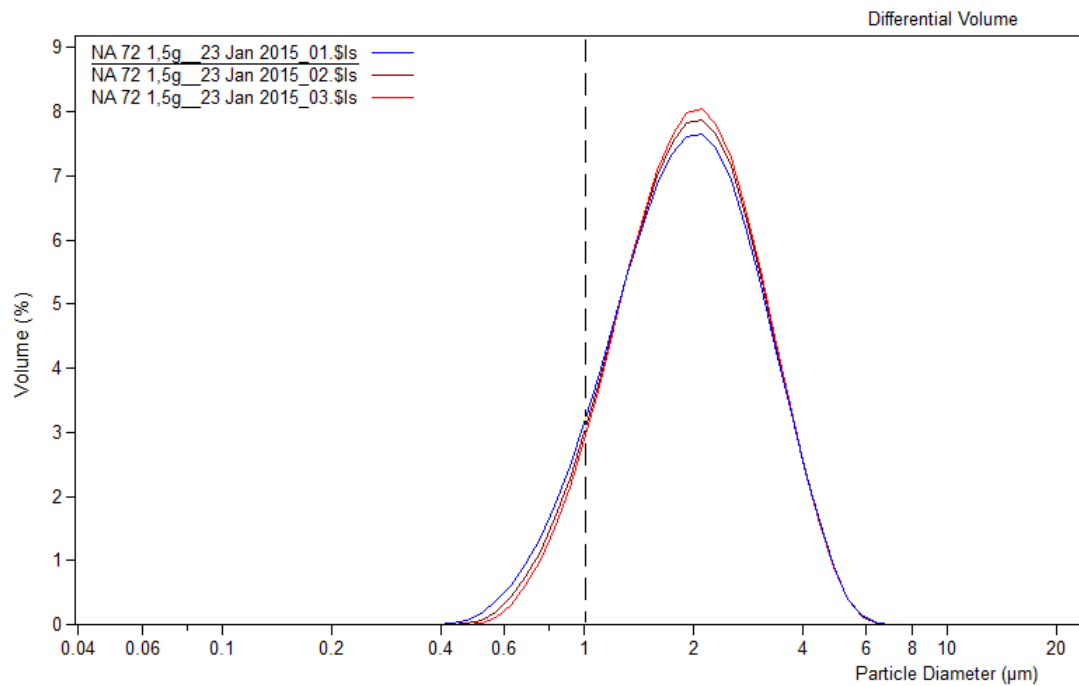


Figura 33: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 72.

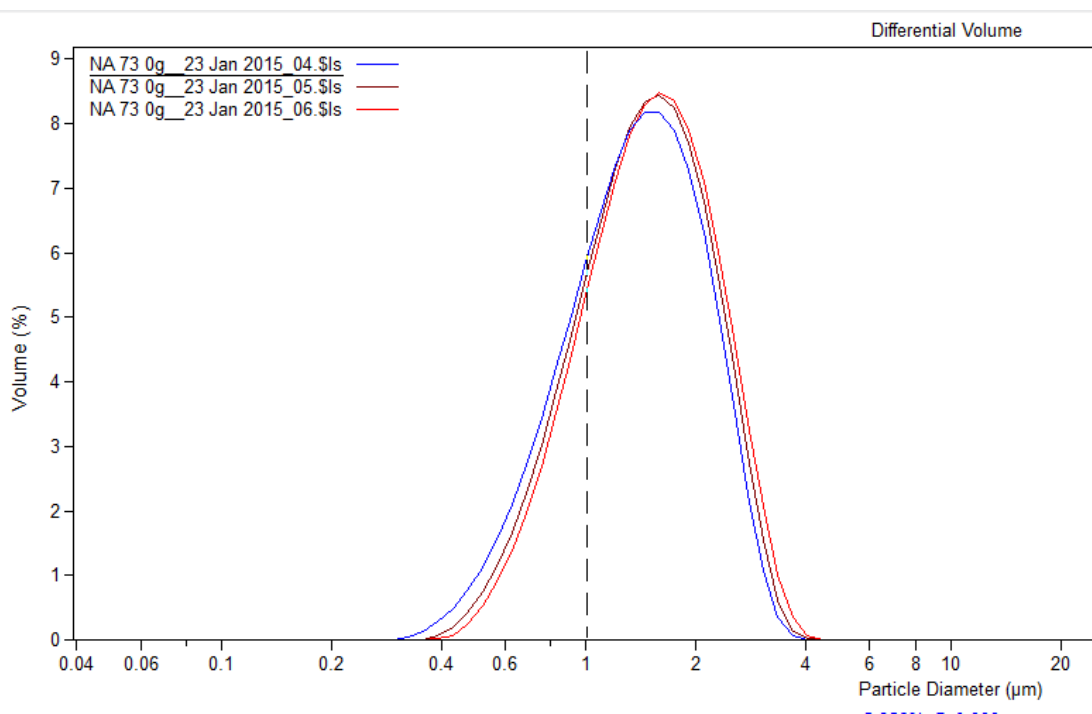


Figura 34: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 73.

Tabla 16: Resultados del experimento **NA 72** y **NA 73**

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio \varnothing	Mediana \varnothing	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 72 (sin polvo)	2,13	1,96	6,71
NA 73 (con polvo)	1,53	1,45	18,57

Los resultados de tamaño de partícula están por debajo de lo esperado. Se observa una reducción del tamaño final de partícula al trabajar añadiendo polvo de hierro. La molienda sin polvo funcionó tan mal como la anterior NA 71.

Las imágenes muestran una mezcla de partículas de diferentes tamaños para la molienda sin polvo inicial (NA 72) parecida a la anterior NA71, por lo que parece que es este caso los resultados son repetibles. Para la molienda con polvo, el resultado es peor que el encontrado con anterioridad, aunque mejor que en el caso de no utilizar polvo de hierro. En el caso de esta última molienda, se ve una mayor homogeneidad en el tamaño de partícula final, e incluso se podría decir que, realizando algunas mediciones sobre las imágenes, el valor obtenido de tamaño de partícula mediante difracción láser es más alto de lo encontrado en ellas. Se contactó con los técnicos del servicio de citometría de la UB, por si el aparato no estuviera funcionando en condiciones, pero parece ser que el aparato funcionaba correctamente.

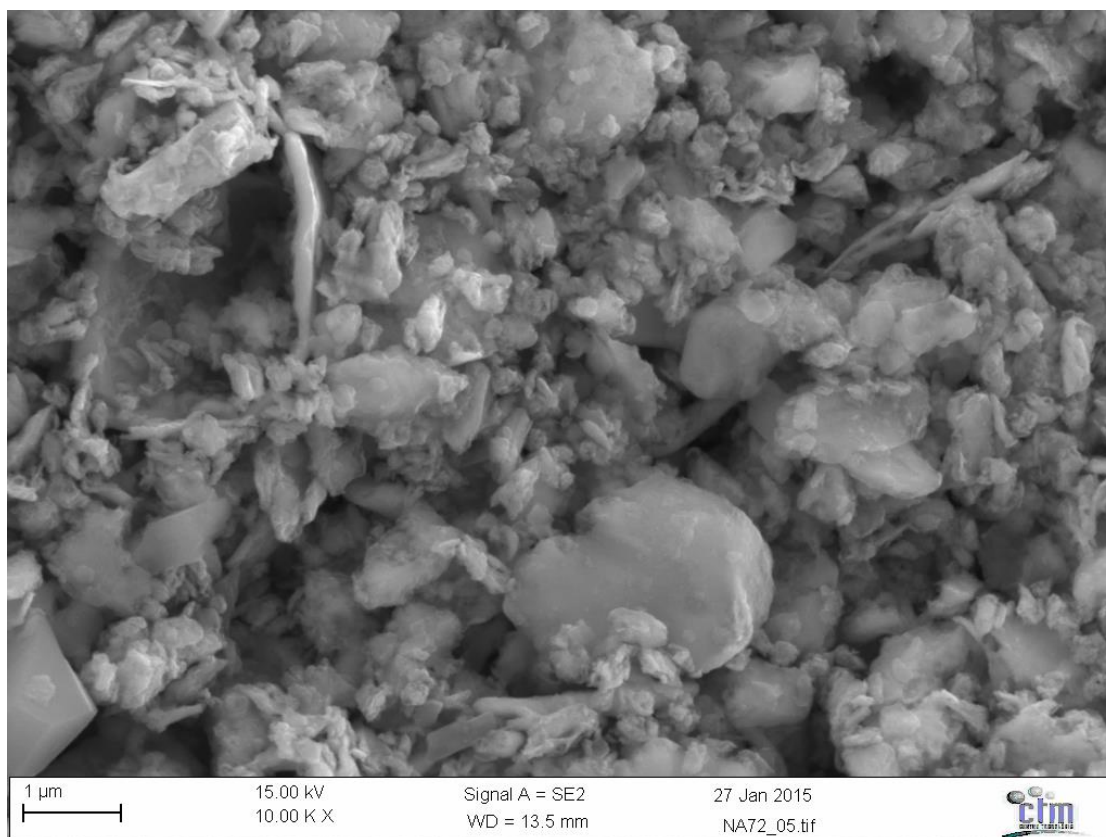


Figura 35: Imágenes del SEM **NA 72** con 10000 aumentos

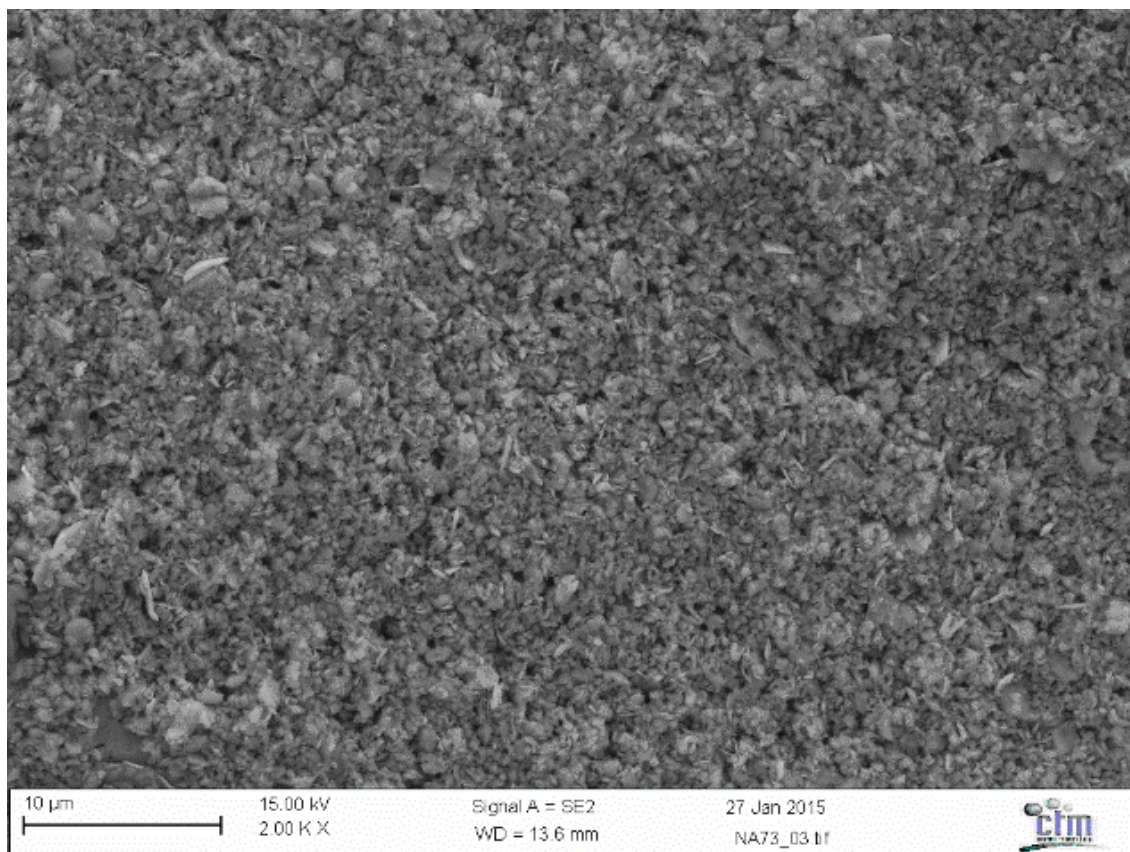


Figura 36: Imágenes del SEM **NA 73** con 2000 aumentos

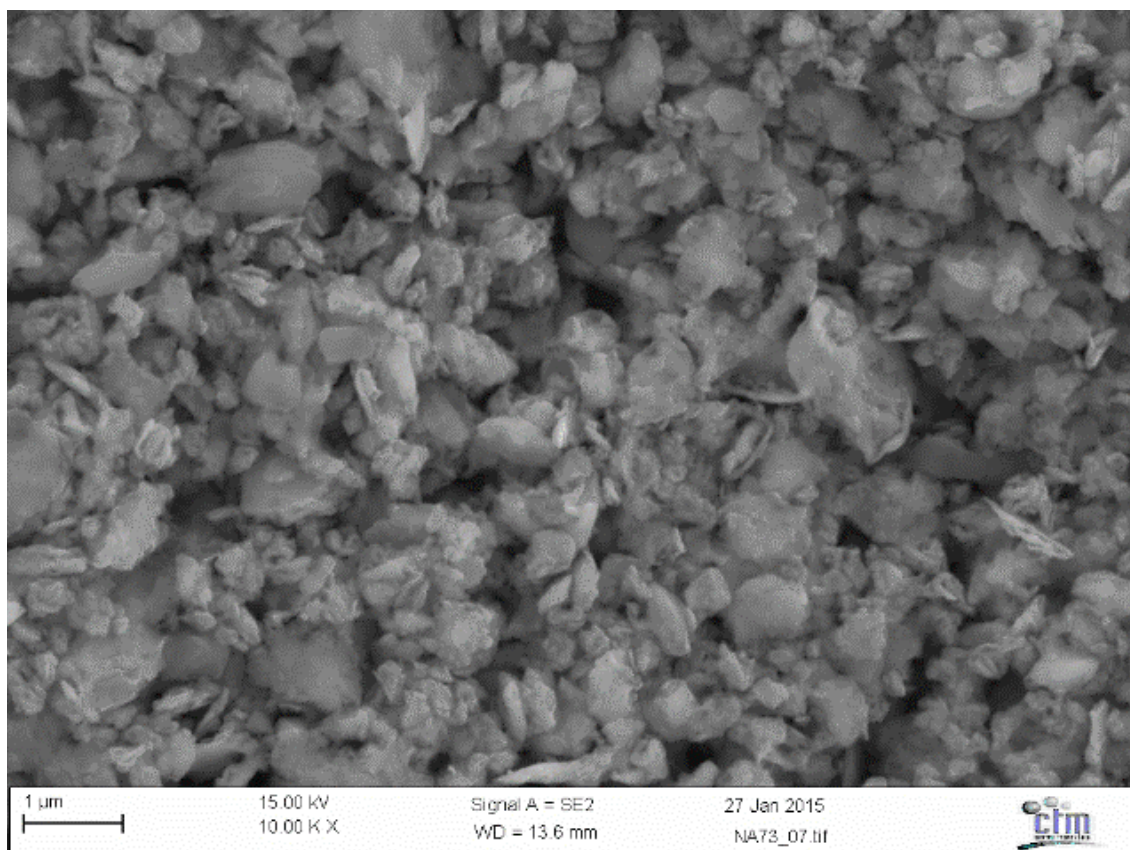


Figura 37: Imágenes del SEM **NA 73** con 10000 aumentos

4.3.2 Experimentos variando la relación bolas-polvo.

Como he mencionado en los capítulos anteriores, en el proceso de la molturación existen 10 parámetros que pueden influir en el resultado de la molinada. Pero también tenemos que reconocer que debido a la limitación del presupuesto, carencia de equipamientos, etc, hay factores que no se pueden cambiar. Por ejemplo, no podemos comprar una máquina nueva para experimentar a cambio de obtener un posible mejoramiento en el resultado. Entonces, deberíamos aceptar la limitación relacionada con los equipamientos: el tipo de molino, recipientes y velocidad máxima de molienda.

Además, en el anterior proyecto ya se había estudiado el efecto del tiempo de molturación. Nos quedamos con seis variables para probar. Pero tampoco se tenía interés de cambiar el agente de control del proceso y la atmósfera de la molturación, por que con los materiales actuales nos han dado un resultado satisfactorio.

Una posible explicación de no avanzar en la reducción del tamaño de partícula podría estar en la limitación de la energía que proporcionamos a las bolas, ya que la velocidad máxima está limitada. Para resolver eso, hemos de aumentar el número de colisiones entre bolas o entre bolas y polvos. La variable relación de peso entre las bolas y el polvo (BPR) también está relacionada en este caso.

Así que se decidió reducir un poco el peso de bolas de acero. Ya que en todos los experimentos anteriores del grupo de investigación se había mantenido la misma relación y el peso de las bolas era de 250g. Se hizo una primera reducción de 20g en las bolas. Con la modificación de este parámetro también se cambia el valor de grado de llenado del vial, ya que estos dos variables mantienen una relación íntima entre ellos.

Los experimentos se denominaron NA 74 y NA 75, y los dos se realizaron en las mismas condiciones.

- 230 g de bolas de acero de diámetro 0,4mm (S110), 5,3550g de alúmina de 5 μm y 100 ml de MEG.

- En este caso se muele durante 24 horas sin alúmina a una velocidad de 400 rpm y luego se añade la alúmina y se continúa la molienda durante 24 horas más.

Los resultados de estas moliendas se muestran en la tabla 17 y en las figuras 38, 39, 40, 41 y 42. En esta ocasión los valores de tamaño de partícula fueron muy satisfactorios, ya que haciendo el cálculo respecto a volumen, más del 70% se encontraba por debajo de 1 μm . Esto representa que la amplia mayoría de las partículas tienen un diámetro equivalente inferior a 1 μm . Otro factor importante es el hecho de que las dos moliendas, realizadas en las mismas condiciones, han dado resultados semejantes, lo que daba cierta seguridad de repetibilidad. A la vista de las imágenes SEM, se puede observar que en todos los casos, existe una cierta homogeneidad en los tamaños de partícula. Las partículas son irregulares pero no planas, no observándose tampoco una gran aglomeración, después incluso de un proceso de secado. Finalmente, señalar la ausencia de partículas muy grandes, con tamaños muy superiores al resto.

Tabla 17: Resultado del experimento **NA 74** y **NA 75**

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 74 (230 g S110)	0,76	0,71	76,3
NA 75 (230 g S110)	0,81	0,76	70,7

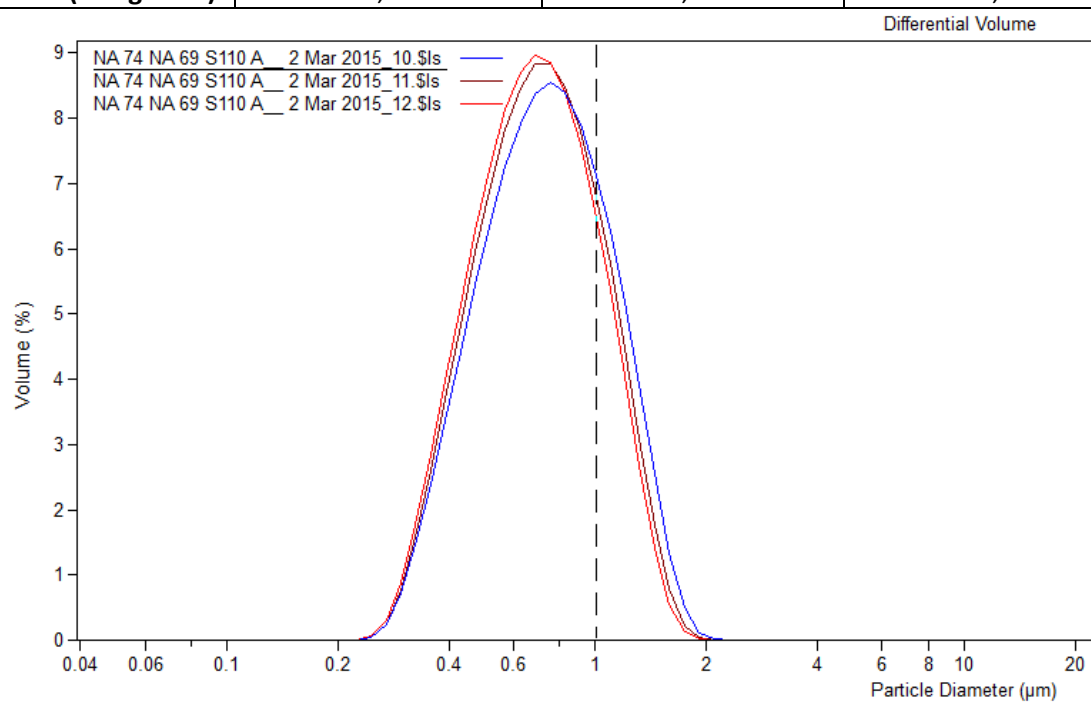


Figura 38: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 74.

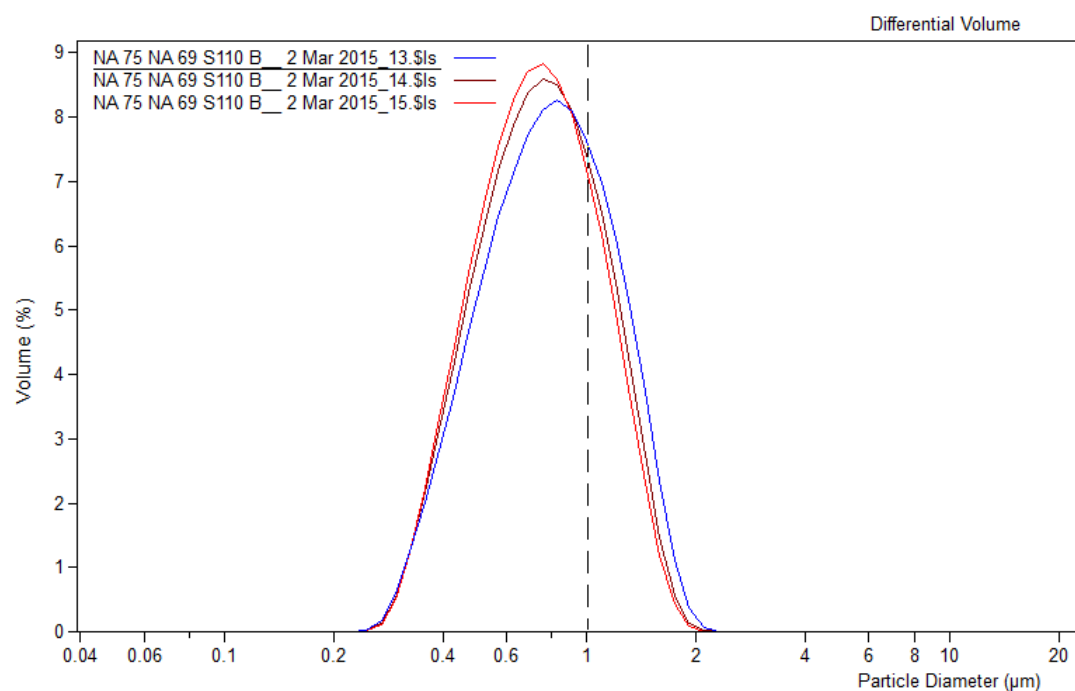


Figura 39: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 75.

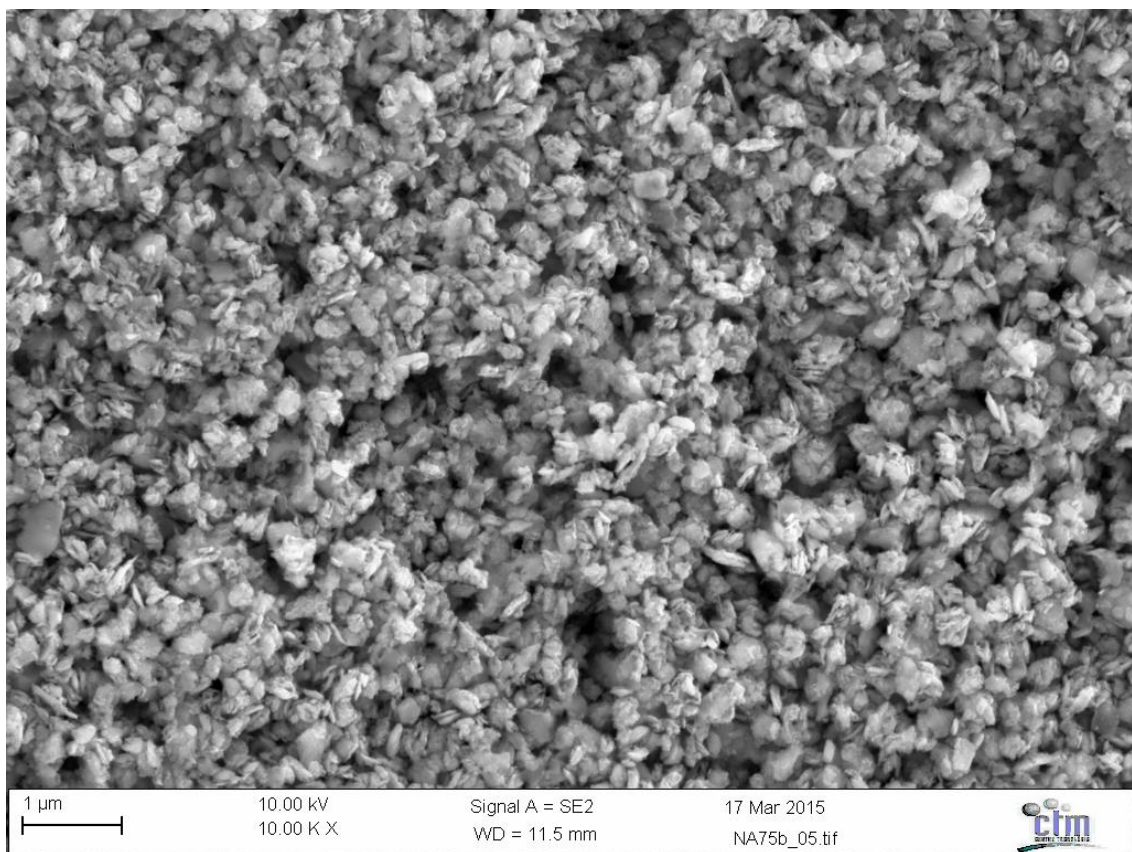


Figura 40: Imágenes del SEM NA 75 con 10000 aumentos

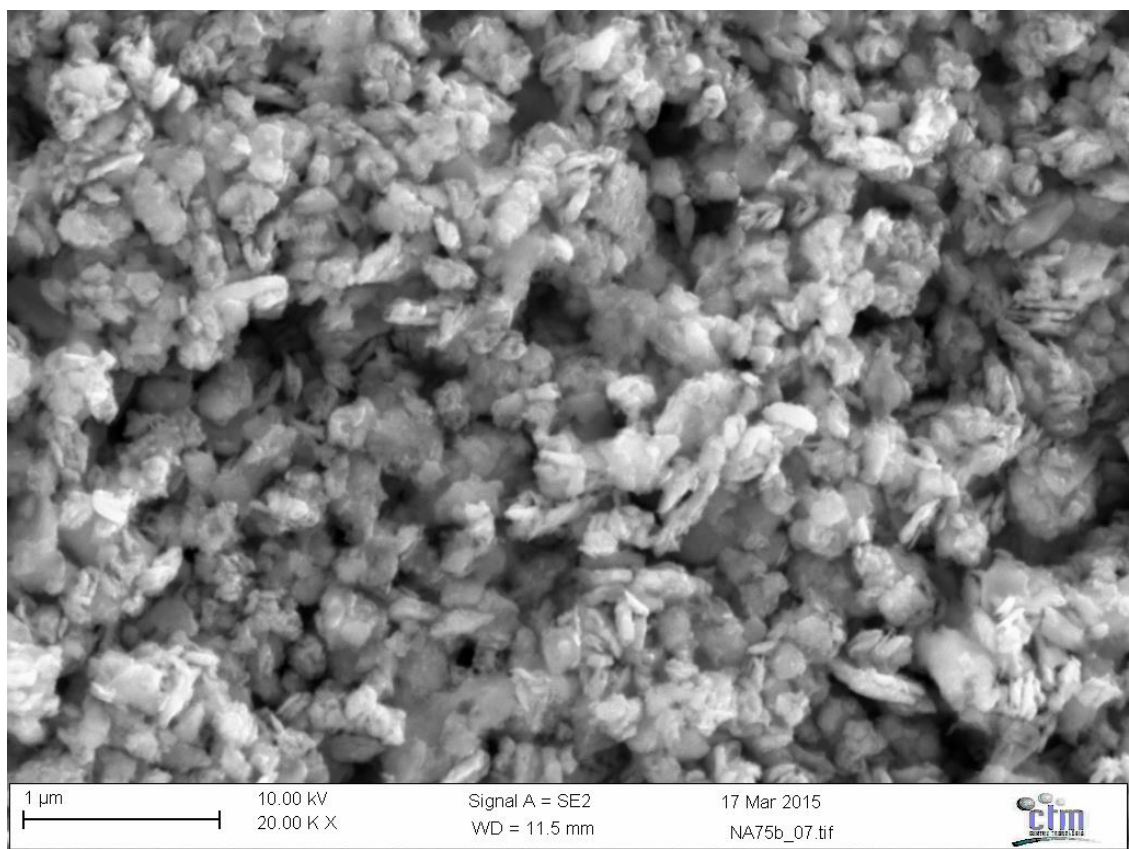


Figura 41: Imágenes del SEM NA 75 con 20000 aumentos

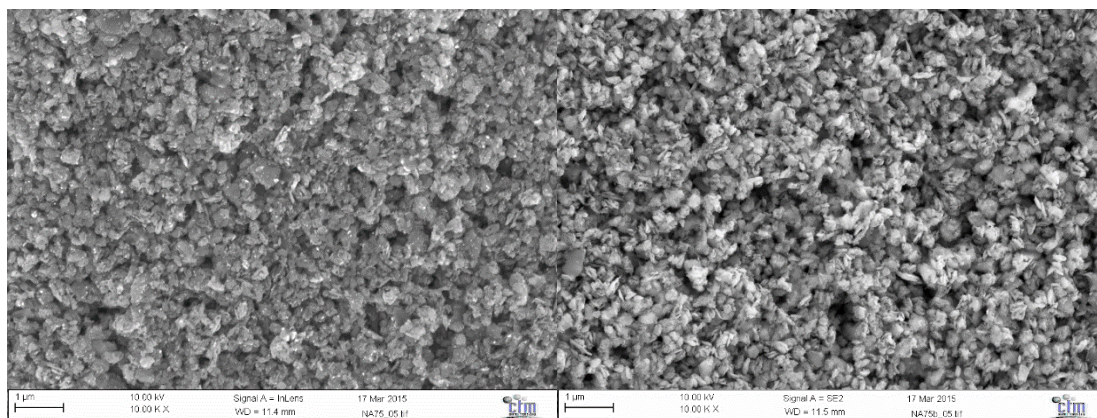


Figura 42: Comparación de imágenes **NA 75** y **NA 74** con 10000 aumentos

4.3.3 Experimentos variando la relación bolas-polvo con aumento del tiempo de molienda con alúmina.

Después de obtener un resultado satisfactorio, se buscó mejorar el resultado. Se siguió la misma idea que antes, proporcionar más energía al proceso de la molturación. Se decidió aumentar el tiempo de la molturación en la segunda etapa de producción, manteniendo la primera etapa de 24 h de molienda sin alúmina. Esto se hace para mantener la primera etapa de formación de flakes.

Los experimentos se nombraron **NA 76** y **NA 77**, y en lugar de moler 24h en la etapa de adición de alúmina aumentamos hasta 48 horas.

- 230 g de bolas de acero de diámetro 0,4mm (S110), 5,3550g de alúmina de 5 μm y 100 ml de MEG.

- Se muele durante 24 horas sin alúmina a una velocidad de 400 rpm, se añade la alúmina y luego se muele 48 horas más.

Los resultados de estas moliendas se pueden observar en la tabla 18 y en las figuras 43, 44 y 45. No se ha observado un efecto significativo del aumento del tiempo de molienda con alúmina. Los tamaños se mantienen más o menos iguales y la observación por SEM muestra el mismo tipo de material homogéneo y de forma más o menos regular. Es interesante observar que no se ha producido un aumento de la aglomeración ni tampoco de la formación de partículas más pequeñas.

Tabla 18: Resultado del experimento **NA 76** y **NA 77**

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 76(230 g S110 48h alúmina)	0,81	0,76	69,7
NA 77(230 g S110 48h alúmina)	0,85	0,75	68,9

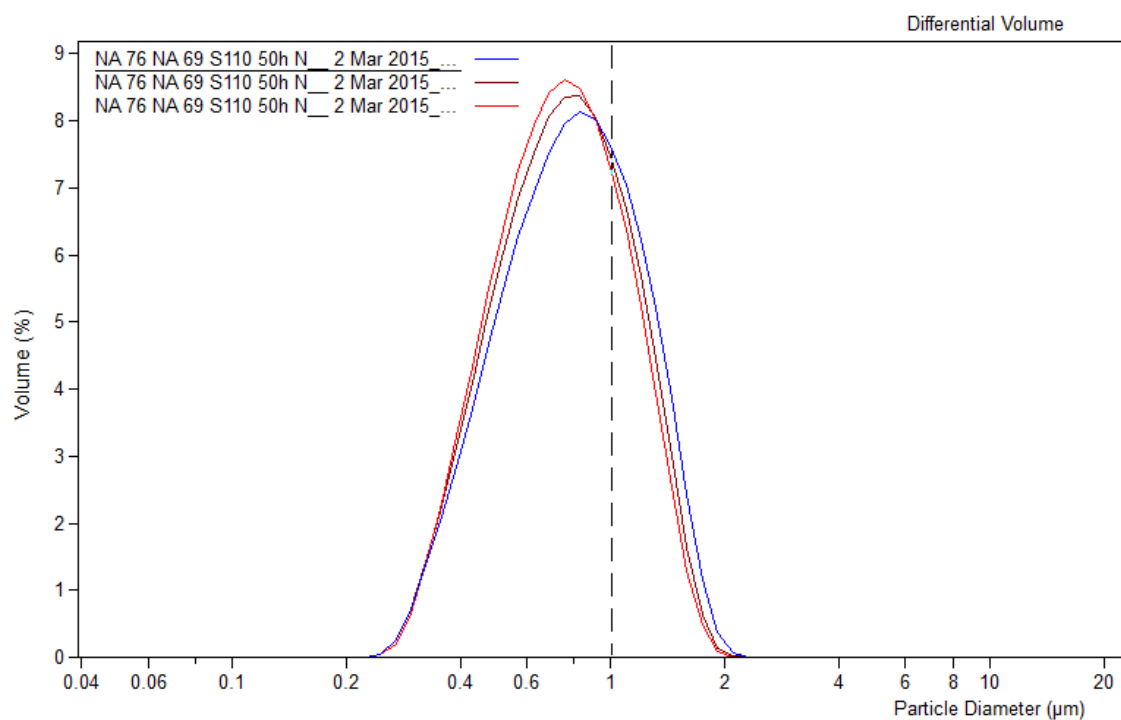


Figura 43: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 76.

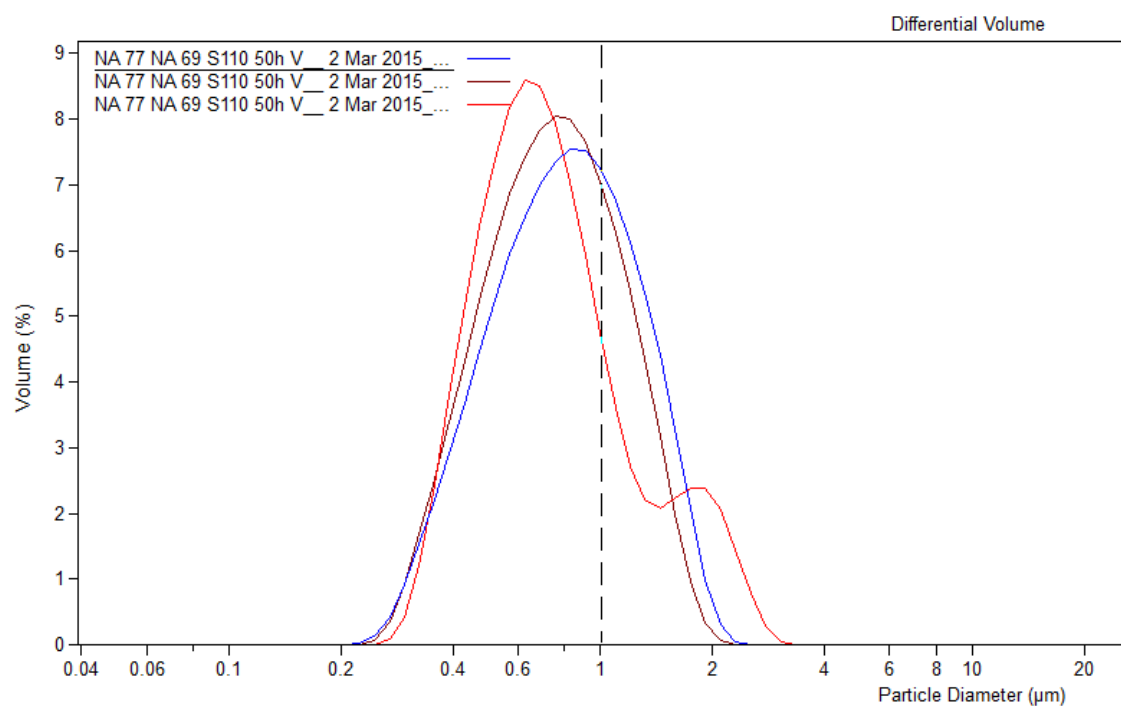


Figura 44 Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 77.

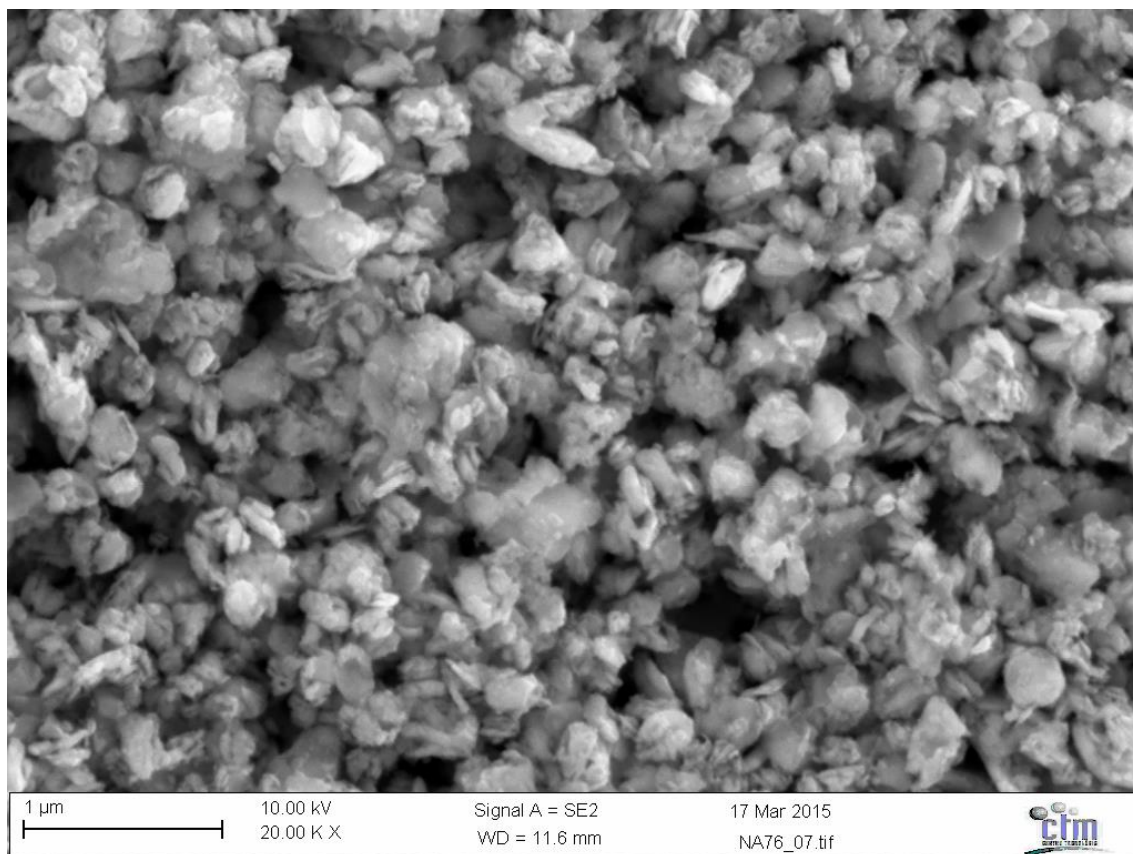


Figura 45: Imágenes del SEM **NA 76** con 20000 aumentos

4.3.4 Cambio de material de bolas de molienda

Debido al alto grado de carbono de las bolas S110 y S660, se decidió cambiar el material de molienda por uno más puro, el MT 500, suministrado a última hora por PometonEspaña. Su contenido de carbono estaba por debajo del 1% y su tamaño medio de 0,5 mm.

En los experimentos **NA 78** y **NA 79** se probó este nuevo material de molienda, utilizando las condiciones de los experimentos **NA 74** y **NA75**.

- 230 g de bolas de acero (MT 500), 5,3550g de alúmina de 5 μm y 100 ml de MEG.

- Se muele durante 24 horas sin alúmina a una velocidad de 400 rpm, se añade la alúmina y luego se muele 48 horas más.

Los resultados de estas moliendas se pueden observar en la tabla 19 y en la figura 46, 47 y 48. Los resultados son satisfactorios, porque hay un porcentaje importante de partículas por debajo de la micra y es de esperar que el polvo de hierro sea más puro. Sin embargo, quedan lejos de los resultados obtenidos con las bolas S110. El aspecto de las bolas refleja una falta de molienda en algunas partículas. Hay una rotura de “flakes”, pero las láminas no se rompen de una manera tan efectiva como al utilizar las bolas S110. En este caso, el material es mucho más blando dada la ausencia de carbono y es posible que la capacidad de romper las partículas de hierro sea menor para este material.

Tabla 19: Resultado del experimento NA 78 y NA 79

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 78	1,10	1,03	44,6
NA 79	1,29	1,22	31,9

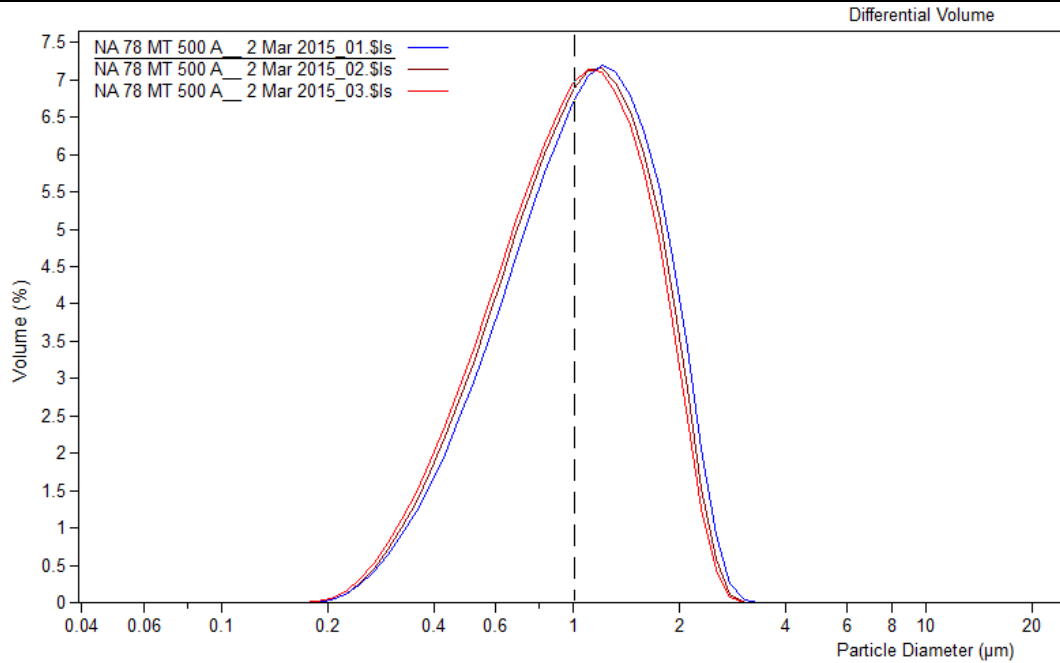


Figura 46: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 78.

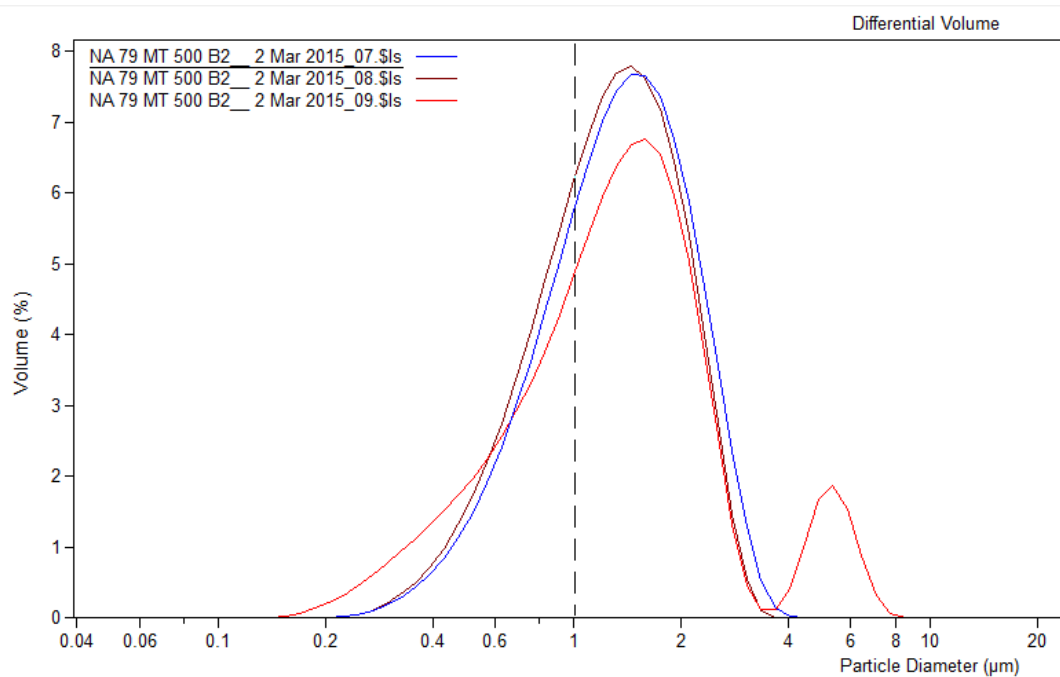


Figura 47: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 79.

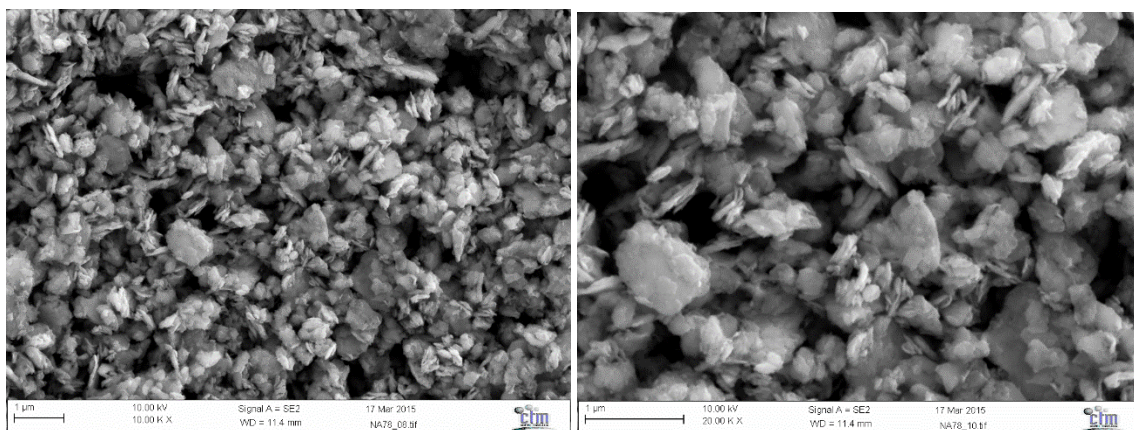


Figura 48: NA 78 con 10000 aumentos y 20000 aumentos

4.3.5 Cambios en el tamaño de partícula de la alúmina.

En los experimentos NA 80 y NA 81, el nuestro propósito es probar con alúmina de tamaño más pequeños (40 nm y 1 μm), inferior al tamaño usual de 5 μm y ver cómo esto modifica la capacidad de la molienda.

Los parámetros en común de los dos experimentos son:

- 230 g de bolas de acero (S660), 5,3550g de alúmina de y 100 ml de MEG.
- Se muele durante 24 horas sin alúmina a una velocidad de 400 rpm, se añade la alúmina y luego se muele 48 horas más
- NA 80 usa alúmina de 1 μm y NA 81 la de 40 nm.

El argumento es: al disminuir el tamaño de alúmina pero introduciendo la misma cantidad, se aumenta el número de partículas de alúmina por placa, lo que implica un aumento de los choques y una trituración de la nanoplaca en trozos más finos.

Los resultados se muestran en la tabla 19 y en la figura 32. En la práctica, los resultados de ambos ensayos han sido insatisfactorios. A medida que se disminuye el tamaño de la partícula de alúmina menos efectiva es la molienda. En la figura 32 se pueden volver a observar los “flakes” debido a la incapacidad de la alúmina de pequeño tamaño de provocar su rotura. Por lo tanto, en este caso, parece que es más importante la capacidad de rotura asociada a cada partícula según su tamaño, que no el número de choques.

Tabla 20: Resultado del experimento NA 80 y NA 81

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 80 (alúmina 1 μm)	1,57	1,48	19
NA 81 (alúmina 40 nm)	3,35	3,15	8,7

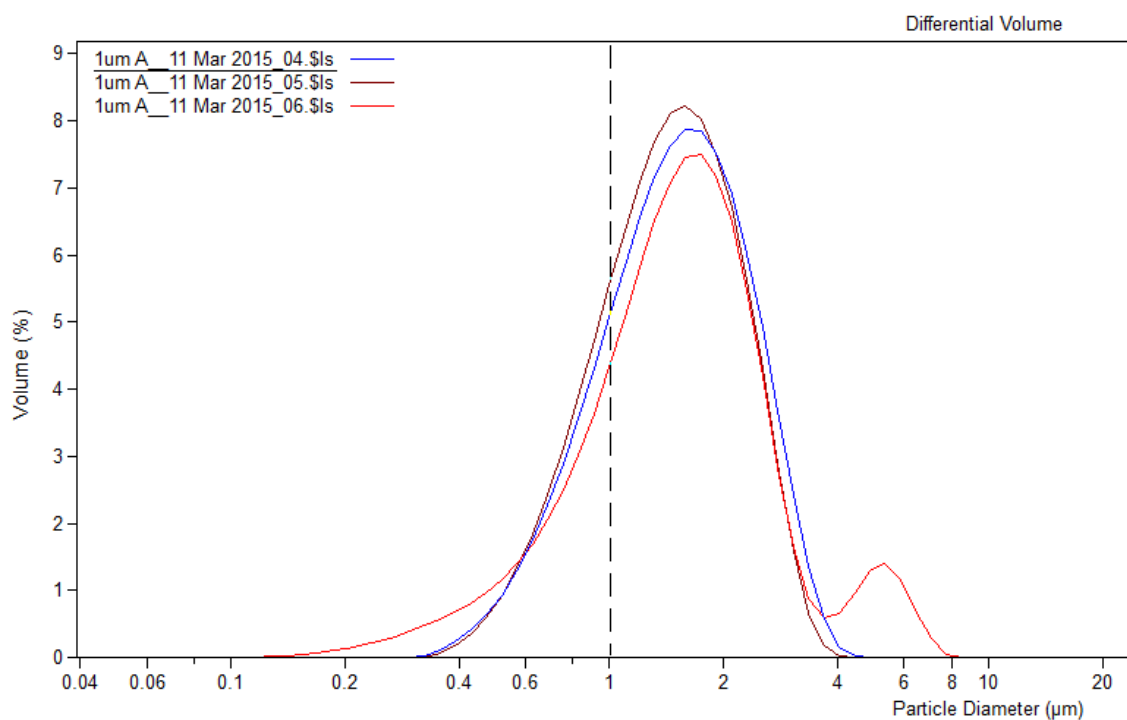


Figura 49: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 80.

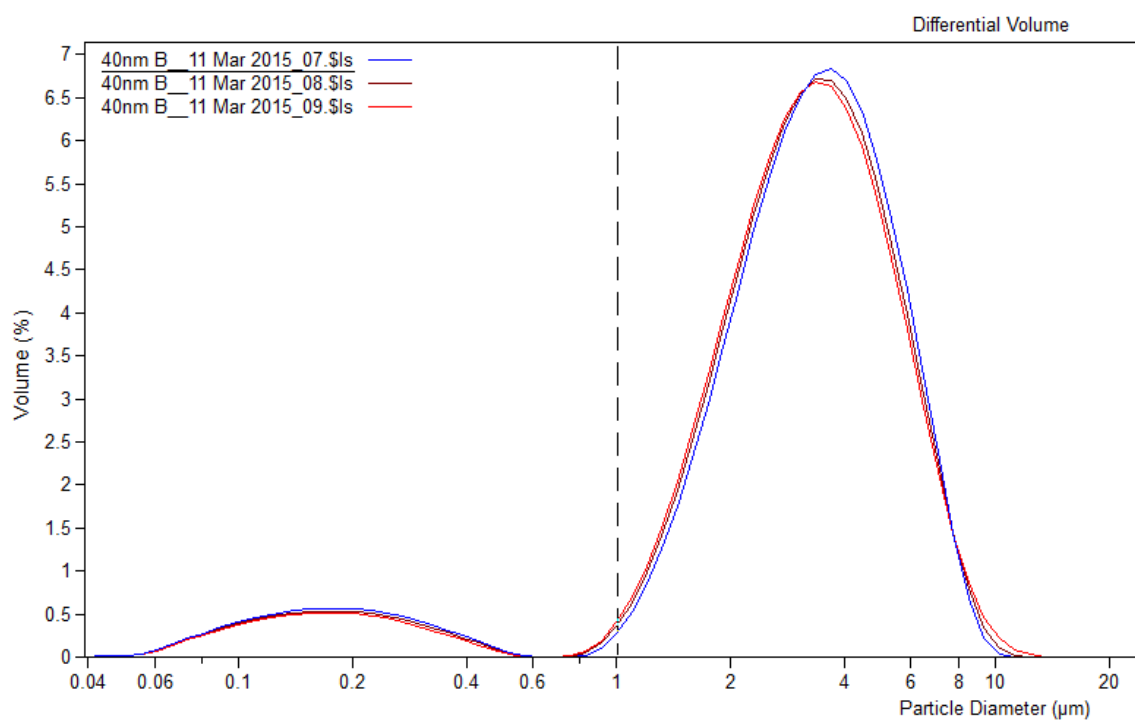


Figura 50: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 81.

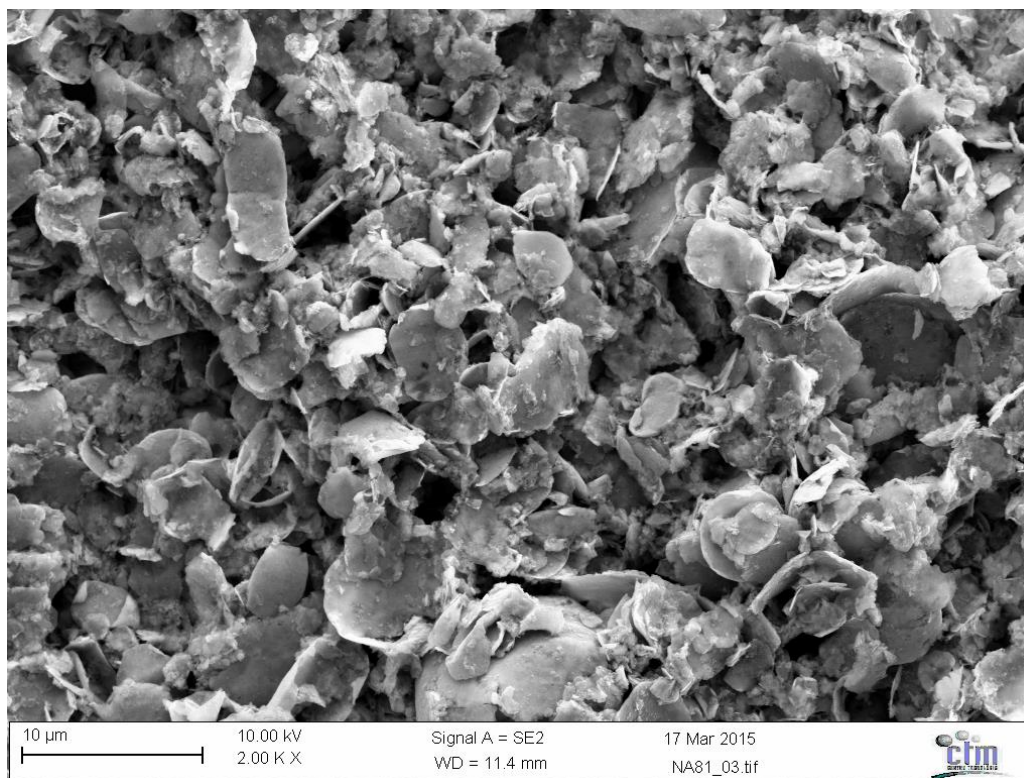


Figura 51: NA 81 con 2000 aumentos

4.3.6 Aumento de la cantidad de alúmina.

En los dos últimos experimentos NA 82 y NA 83, se buscó aumentar la manera de proporcionar más energía en la molturación. Esta vez se aumentó el número de colisiones sin variar el tamaño de alúmina utilizado. De esta manera, se esperaba que las nanoplacas recibieran un número mayor de colisiones y poder fragmentarla en un número mayor de fragmentos.

- 230 g de bolas de acero (S110), 100 ml de MEG.

- Se muele durante 24 horas sin alúmina a una velocidad de 400 rpm, se añade la alúmina y luego se muele 48 horas más

- NA 82: 8,04g de Alúminay NA 83: 10,72g de Alúmina.

Los resultados para estas moliendas se muestran en la tabla 21. Dado que esta prueba se realizó al final de la parte experimental de proyecto, todavía no se ha podido realizar el estudio SEM para observar la morfología.

Tabla 21: Resultado del experimento NA 82 y NA 83

Difracción láser			
Experimento	Tamaño Promedio Ø	Mediana Ø	< 1 μm
	μm	μm	%
NA 82 (8,04 g Alúmina)	0,73	0,67	78,4
NA 83 (10,72 g Alúmina)	0,93	0,87	56,8

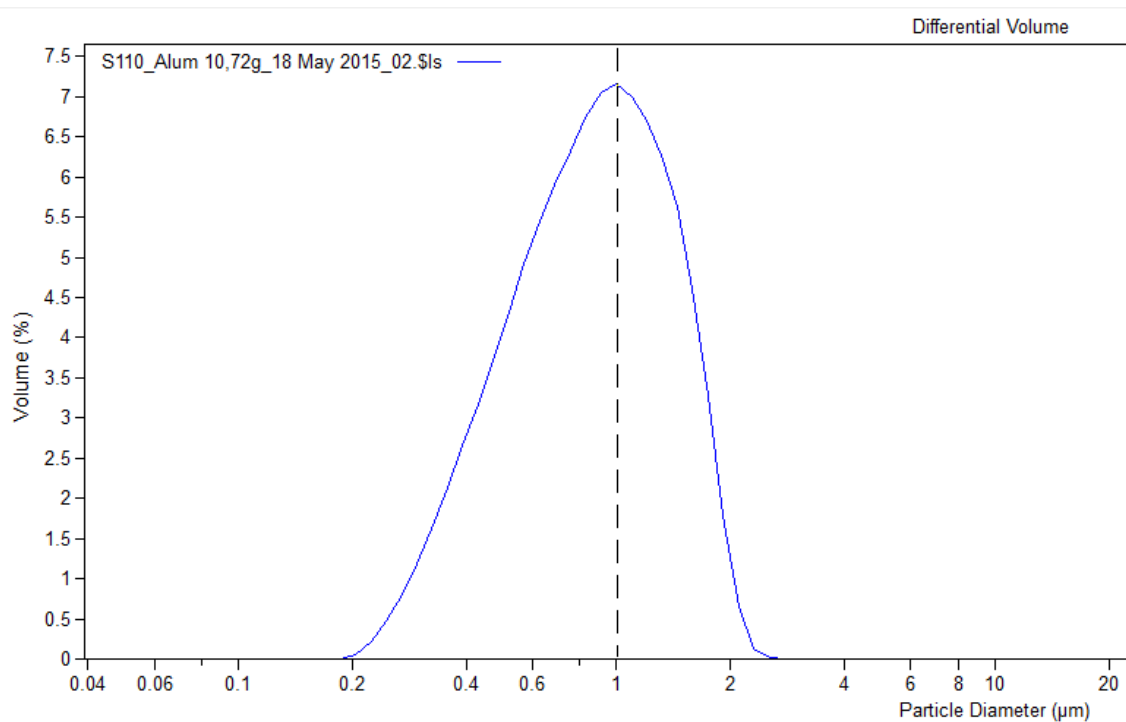


Figura 52: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 83.

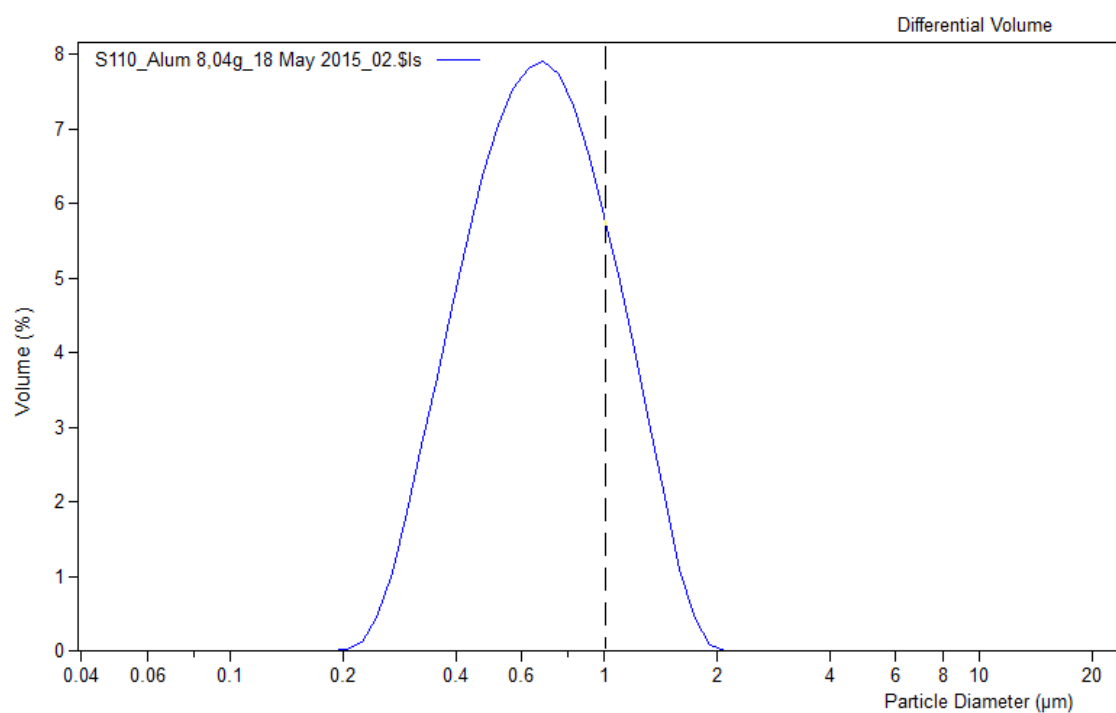


Figura 53: Distribución del tamaño de partículas obtenido mediante difracción láser para la molienda NA 82.

El resultado del experimento NA 82 es el mejor resultado que ha obtenido el grupo de investigación hasta hoy. El porcentaje de partículas por debajo de 1 μm está a punto de tener 80%.

3.4 Superficie específica

Como he mencionado en los capítulos anteriores, el grupo de investigación quiere comprobar de una manera segura la superficie específica de nuestro producto, la mejor manera de obtenerla es por el método BET.

Fuimos a probar en primer lugar el polvo de hierro de diámetro de $3\mu\text{m}$, por que es la primera vez que usamos la máquina, por lo tanto queremos hacer una prueba para conocer el método y también usar el resultado obtenido como la referencia para los experimentos siguientes.

La superficie específica del polvo de hierro de tamaño micrometrico es **$0,6855 \text{ m}^2/\text{g}$** . Es un valor correcto ya que este valor no entra al rango de los nanoproductos.

Luego, hemos ensayados tres productos fabricados por el grupo de investigación: **NA 56**, **NA 64** y **NA 74**. A **NA 56** le corresponde un 41,3% de productos bajo 1 micra, a **NA 65** le corresponde un 53,6% y a **NA 74** un 76,3%.

Cuando más pequeña sea el tamaño de material, más grande será la superficie específica. Por lo tanto, sin ninguno cálculo ya podemos deducir que el **NA 74** tendría una superficie específica más grandes de todas.

La orden de la superficie específica es la siguiente: **NA 56 < NA 64 < NA 74**.

Para deducir el volumen de la monocapa (V_m), se debe representar gráficamente $P/V (P_0-P)$ frente a P/P_0 . Se obtendrá una línea recta, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen se obtendrá los correspondientes valores de V_m .

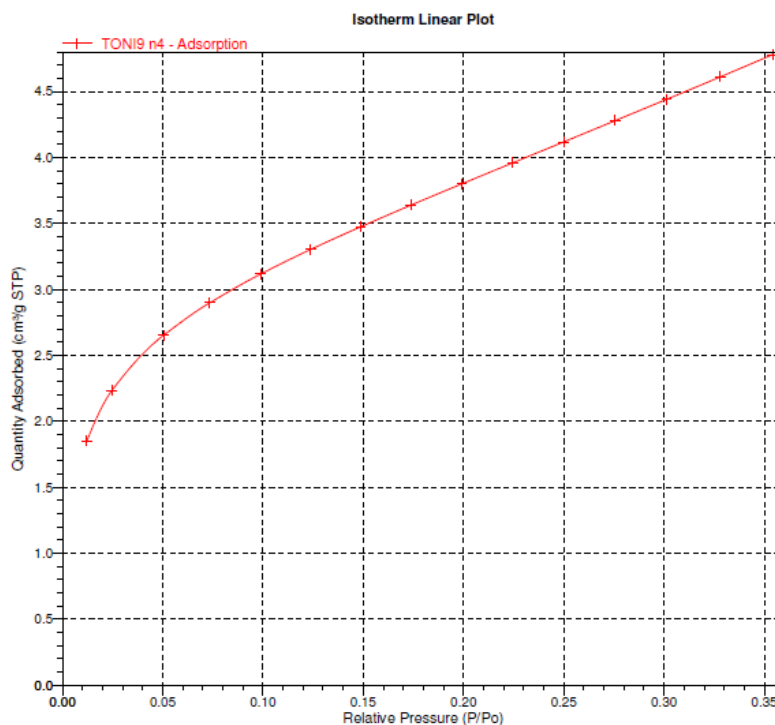


Gráfico 2: Representación BET del NA 56

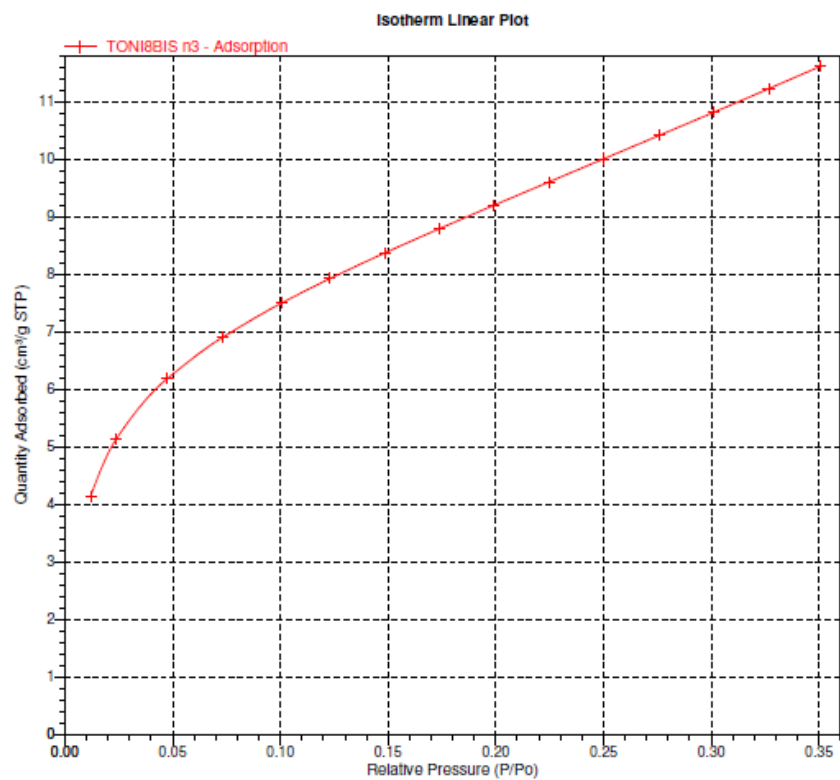


Gráfico 3: Representación BET del NA 64

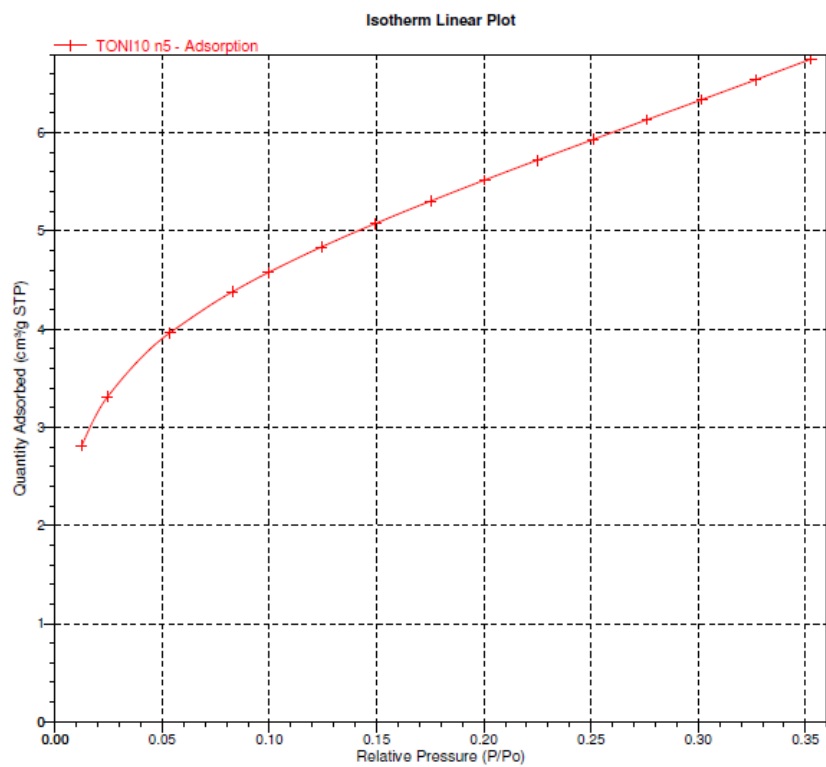


Gráfico 4: Representación BET del NA 74

Normalmente, el intervalo de presiones relativas en el que se puede aplicar la ecuación BET va desde 0,05 hasta 0,35. Brunauer (uno de los autores del método BET) reconoce que la ecuación BET no es aplicable por debajo de presiones relativas de 0,05 por la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0,35 debido a la existencia de fenómenos de condensación capilar, aspectos que no se contemplan en las bases de teoría. En caso de productos con ausencia de porosidad y de heterogeneidades superficiales, la representación es completamente lineal en todo el intervalo.

Debido a la característica de producto con microporos, se puede observar una desviación de la linealidad a presiones relativas inferiores de 0,05 en todos los productos experimentados. Sin embargo, si solo observa la presión relativa del rango 0,05 – 0,35 se puede ver claramente una línea recta en los gráficos. La existencia de microporos marca la inclinación (pendiente) de la recta. Cuanto más vertical sea la recta, menos poros habrá en los productos.

Después de una serie de cálculos, obtenemos el resultado de los tres productos:

La superficie específica del NA 56 es: **14,0418 m²/g**.

La superficie específica del NA 64 es: **19,9591 m²/g**.

La superficie específica del NA 74 es: **34,3789 m²/g**.

5. CONCLUSIÓN

Este trabajo me ha servido para interiorizar y aprender de una manera adecuada como se realiza un proyecto de investigación.

Antes de empezar la carrera universitaria, mis profesores de bachillerato ya me decían: “la madre de la ciencia es la paciencia.” Quiero citar esta frase, por que hoy en día estamos en un mundo acelerado, vivimos en un ambiente ansioso, impaciente, no queremos esperar, cuando hacemos algo, queremos tener el resultado o efecto al día siguiente. Todo eso, es el máximo enemigo de la investigación. Además, la investigación científica es farragosa, aburrida, se necesita dedicar mucho tiempo y repetir el mismo experimento tantas veces como sea necesario. Y lo peor de todo, muchas veces obtienes una “sorpresa”.

Durante el período de trabajo, hemos tenido diversos imprevistos, hemos experimentos dos cortes de electricidad, paros de máquina por causas humana, la consecuencia directa es perder el resultado de los experimentos. Debe mencionarse que para un experimento completo se necesita una semana para terminarlo. Además, también nos hemos encontrado con la situación de que la máquina está rota. Sin embargo, la parte afortunada es que he aprendido a averiguar donde está el fallo de la máquina. Me obliga a ser experto de ella en todos los detalles.

A pesar de las numerosas pruebas fallidas, al final se consiguió mejorar de manera clara los resultados obtenidos en anteriores estudios. Sin embargo, creo que hay muchos puntos en los resultados finales que todavía se puede mejorar.

Primero, hemos ensayados con bolas de acero de diferentes diámetros, pero nunca se ha probado de experimentar con una combinación de bolas de acero. Es decir, en lugar de moler 250g de bolas de acero del mismo tamaño (por ejemplo 5 mm) se podría probar 125 g de bolas de 5mm con 125 g de bolas de 1,07 mm.

Segundo, aunque hay una tendencia clara de que cuando más pequeña sea el diámetro de las bolas de acero, más porcentaje de nanopartículas habría en la suspensión. Sin embargo, he observado que el tamaño de las bolas también influye en la densidad del “crudo”. Además, cuanto más grande sea el tamaño de las bolas de acero, menos densa será la suspensión obtenido. Esto podría ser un tema interesante que podría estar relacionado con la movilidad del líquido.

Tercero, se ha probado alúmina de diferentes tamaños, pero se ha pasado por alto la influencia de la densidad del componente. Por que, ¿5,36 g es la cantidad ideal para la alúmina de 10 μm ? ¿Sería tan buena en el caso de alúmina de tamaño 40 μm y 1nm? La respuesta es obvia. Sobre todo, cuando se llenan los viales con alúmina de distintos tamaños, se nota que la densidad de alúmina de 1 μm es tan baja que con 5,36 g de alúmina casi no le cabe dentro del vial.

Cuarto, también podemos variar la cantidad de polvo inicial introducido.

Quinto, se debería pensar en cómo se puede reducir el tiempo de la molturación, ya que para un experimento completo necesitamos una semana entera. Eso consume mucha energía y requiere un tiempo relativamente largo.

Finalmente, una vez resueltas las cuestiones anteriores, también debemos enfrentar a la máxima cuestión, como fabricar de misma manera una mayor cantidad de nanopartículas de hierro.

Antes de terminar, quería comentar que la única carencia de este trabajo científico es la falta de tiempo, ya que cuando se está a punto de familiarizar, asimilar tanto los diferentes procedimientos como el funcionamiento de los equipamientos, ya no nos queda tiempo para continuar.

6. PRESUPUESTO

Materiales de partida:			
	Coste de unidad	Cantidad	Coste total del artículo
Bolas de acero S110	10 €	1 lote (1Kg)	10 €
Bolas de acero S330	10 €	1 lote (1Kg)	10 €
Bolas de acero S660	10 €	1 lote (1 Kg)	10 €
Bolas de acero 5mm	10 €	1 lote (1Kg)	10 €
Bolas de acero 10mm	10 €	1 lote (1Kg)	10 €
Polvo de hierro	5 €	1 lote (300 g)	5€
Monoetilenglicol	71 €	1 Barril (25 L)	71 €
Etanol absoluto	48,85 €	1 Envase (5 L)	48,85 €
Alúmina 1µm	5,3 €	1 Botella (1,2 Kg)	5,3 €
Alúmina 10µm	5,3 €	1 Botella (1,2 Kg)	5,3 €
Alúmina 40nm	5,3 €	1 Botella (1,2 Kg)	5,3 €
Total :			190,75 €

Materiales de medida:			
	Coste de unidad	Cantidad	Coste total del artículo
Vaso de precipitado (250 mL)	2,47 €	1 Und	4,94 €
Pipeta Pauster plástico (3 mL)	3,30 €	2 Caja (200 Und)	6,60 €
Pipeta graduada (20 mL)	0,8 €	4 Und	3,2 €
Aspirador de pipetas	10,3 €	1 Und	10,3 €
Matraz aforado (250 mL)	5,15 €	2 Unds	10,3 €
Embudo	3,95 €	2 Unds	7,90 €
Total :			43,24 €

Alquiler de equipamientos:			
	Precio	Duración	Coste total del alquiler
Molino planetario	30 €/día	120 días	3600 €
Tamizadora vibratoria	10 €/día	18 días	180 €
Balanza analítica	2 €/h	40 h	80 €
Bombona de argón	1 €/ vez	40 veces	40 €
Compresor y accesorios	2€/h	16h	32 €
Limpiador ultrasonidos	2€/h	16h	32 €
Total :			3964 €

Materiales de limpieza:			
	Coste de unidad	Cantidad	Coste total del artículo
Etanol (96%)	154,28 €	1 Barril (25 L)	154,28 €
Esponja	0,7 €	1 Und	0,7 €
Secador	12 €	1 Und	12 €
Frasco lavador	5,25 €	1 Und	5,25 €
Total :			172,23 €

Herramientas:			
	Coste de unidad	Cantidad	Coste total del artículo
Balanza granataria	56 €	1 Und	56 €
Pinza	0,7 €	1 Und	0,7 €
Juego de llave Allen	3,2 €	1 Und	3,2 €
Espátula cuchara	2,50 €	2 Unds	5,00 €
Imán circular	14,99 €	1 Und	14,99 €
Martillo	8,86 €	1 Und	8,86 €
Botella de almacenamiento	35,72 €	2 Pack (35 Unds)	71,44 €
Tubo de ensayo	1,49 €	20 Unds	29,8 €
Gradillas para tubo	5,14 €	1 Und	5,14 €
Manoreductor	35 €	1 Und	35 €
Tubo flexible	10 €	1 Und	10 €
Adaptador de válvula	1,3 €	1 Und	1,3 €
Contador electrico	8,93 €	1 Und	8,93
Total :			250,36 €

Servicios:			
	Precio	Duración	Coste total del servicio
Granulometría	50 €/h	10 h	500 €
SEM	150 €/h	5 h	750 €
BET	50 €/vez	3 veces	150 €
Camára de nitrogeno	50 €/vez	3 veces	150 €
Prueba de reactividad	75 €/vez	1 vez	75 €
Total :			1625 €

Viajes:			
	Coste por viaje	Nº viaje	Coste total
Transportes cercanías	7,8 €	10	78 €
Total :			78 €

Gastos personales:			
	Coste	Duración	Coste total
Honorario del investigador	15 €/h	240 h	3600 €
Total :			3600 €

Materiales de seguridad:			
	Coste de unidad	Cantidad	Coste total del artículo
Guantes de latex	4,35 €	2 Caja (200 Und)	8,70 €
Bata blanca	25 €	1 Und	25 €
Gafas de seguridad	5,7 €	1 Und	5,7 €
Mascarilla FFP3	8,4 €	1 Und	8,4 €
Total :			47,8 €

Coste total:	
Material de partida	190,75
Materiales de medida	43,24 €
Alquiler de equipamientos	3964 €
Materiales de limpieza	172,23 €
Herramientas	250,36 €
Servicios	1625 €
Viajes	78 €
Gastos personales	3660 €
Materiales de seguridad	47,8
Total del proyecto:	
	10.031,38 €

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Center for Groundwater Research. *Zero-Valent Iron(ZVI)* <<http://cgr.ieh.ohsu.edu/iron/>> [Consulta: 01 de junio de 2015]
- [2] City Chlor. *Monitored Natural Attenuation: Option for plume management* <http://www.citychlor.eu/sites/default/files/plume_remediation_mna_v6.pdf> [Consulta: 01 de junio de 2015]
- [3] City Chlor. *Direct-Push Technology*. <http://www.citychlor.eu/sites/default/files/direct-push_technology.pdf> [Consulta: 01 de junio de 2015]
- [4] Cristina de Santiago (2012). *FISISORCION NITROGENO*. <<https://es.scribd.com/doc/86917380/19/Determinacion-de-la-superficie-especifica-El-modelo-BET>>[Consulta: 01 de junio de 2015]
- [5] C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling" en *Progress in Materials Science*, nº 46 (2001), p. 1-184.
- [6] Europa Environment Agency (2007). *Consumo y producción sostenibles*. <http://www.eea.europa.eu/www/es/publications/state_of_environment_report_2007_1> [Consulta: 01 de junio de 2015]
- [7] Jordi Pereyra (2015). *MANUFACTURING OF IRON NANOPARTICLES BY HIGH ENERGY MILLING*. Trabajo final de grado. Barcelona: Universitat politècnica de Catalunya.
- [8] Jose Luis Cebrian y Francisco Pisonero. "Determinación de superficie específica por el método de Blaine, en cenizas volantes y cementos puzolánicos" en *materiales de Construcción*, vol. 21, nº 142 (Abril, mayo, junio de 2011)
- [9] Marc van liedekerke; Gundula Prokop; Sabine Rabl-Berger; Mark Kibblewhite y Geertrui Louwagie (2011). *Progress in the management of Contaminated Sites in Europe*. Luxemburgo: Joint Research Centre. <<https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/lbna26376enn.pdf>> [Consulta: 01 de junio de 2015]
- [10] Mueller, N. C. y Nowack, B. (2010). *Nano zero valent iron: the solution for water and soil remediation* <www.observatorynano.eu> [Consulta: 30 de abril de 2015]
- [11] N. Cinca; E. Hurtado; I.G. Cano y J.M. Guilemany. "Proceso de molturación mecánica en medio seco, húmedo y criogénico de polvo de hierro dúctil nanoestructurado" en *Revista de metalurgia*, nº 47 (Mayo – Junio 2011), p. 197-204.
- [12] Niyoshaka Nistlaba Stanley Lameck (2005). *Effects of grinding media shapes on ball mill performance*.
- [13] Pedro L. Guzzo; Juliano B. Santos; Renato C. David "Particle size distribution and structural changes in limestone ground in planetary ball mill" en *International Journal of Mineral Processing*, nº 2577 (2013)

- [14] R.A. Crane y T.B. Scott. "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology" en *Journal of Hazardous Materials*, n° 211-212 (2012), p. 112-125.
- [15] Samuel C.N. Tang y Irene M.C. Lo. "Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications" en *WATER RESEARCH*, n° 47 (2013), p. 2613-2632.
- [16] Shaolin Li; Weile Yan y Wei-xian Zhang. "Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling" en *Advance Article*, (2009)
- [17] Tiziana Tosco; Marco Petrangeli Papini; Carolina Cruz Viggi y Rajandrea Sethi. "Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review" en *Journal of Cleaner Production*, n° 77 (2014), p. 10-21.
- [18] Wei-xian Zhang. "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview" en *Journal of Nanoparticle Research*, n° 5 (2003), p. 323-332.